

DO 8

Kandidátusi értekezés

EXTENDED HARTREE-FOCK EGYENLETEK

írta:

Mayer István

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA

Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest

1977

# TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
I. BEVEZETÉS .....	1
II. AZ EHF MÓDSZER ELMÉLETI ALAPJAI. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	8
II.1. Pratt spinoperátora .....	8
II.2. Löwdin spinprojekciós operátora .....	10
II.3. Az AMO módszer .....	13
II.4. A "szimmetria-dilemma" és a projekciós módszer .....	14
II.5. A párosítási tétel .....	15
II.6. Az EHF hullámfüggvények térbeli szimmetriatulaj- donságai .....	18
II.7. Az "összetett Hamilton-operátor" módszere .....	19
II.8. A Goddard-féle GF egyenletek .....	19
II.9. Néhány más megközelítés .....	21
II.10. Az általánosított Brillouin-tétel .....	23
II.11. Az EHF módszer egyszerűsített változatai és álta- lánosításai .....	24
II.12. Összefoglaló megjegyzések .....	27
III. AZ EHF MÓDSZER ALAPEGYENLETEI .....	30
III.1. A feladat megfogalmazása .....	30
III.2. Az általánosított Brillouin-tétel .....	32
III.3. Az EHF egyenletek általános alakja .....	36
III.4. Az $\varepsilon$ mátrixok .....	39
III.5. Az EHF egyenletek átalakítása .....	46
III.6. Az EHF egyenletek páratlanszámú elektron esetén ....	54
IV. A PÁLYÁNKENTI OPTIMALIZÁCIÓ ALGORITMUSA. KIEGÉSZÍTETT EHF EGYENLETEK .....	61
V. AZ EHF MÓDSZER REALIZÁLÁSA. ALKALMAZÁSOK .....	69
V.1. Az EHF egyenletek számítógépes realizálása .....	69
V.2. Négyelektronos összehasonlító számítások .....	74
V.3. További szemiempirikus alkalmazások .....	81
V.4. Ab initio szintű alkalmazások .....	89
VI. ÖSSZEFOGLALÁS .....	96
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....	100
PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK .....	101
IRODALOM .....	102

## FÜGGELÉK:

1. A spinprojiccionált hullámfüggvény kifejtése a "függvényben" .....	F 1
2. Az egyelektron-pályák párosítása .....	F 4
3. Spinprojiccionált determinánsok közötti mátrixelemek meghatározása .....	F 9
4. A Brillouin-tétel és az UHF egyenletek .....	F 15
5. Az EHF egyenletek alternatív levezetése .....	F 18
6. Az EHF operátorok páratlan számú elektron esetén ...	F 22
7. Algoritmus az $A_0^2$ oefficiensek számítására .....	F 26

## I. BEVEZETÉS.

Többelelektronos rendszerek esetén a Schrödinger-egyenlet még a Born-Oppenheimer közelítésben sem oldható meg egzaktul, ezért atomok és molekulák elektronszerkezetének elméleti vizsgálatánál közelítő módszerek alkalmazására vagyunk utalva. Ezek többsége a közismert variációs elvre alapul: Az  $N$ -elektronos hullámfüggvények Hilbert-terében az egzakt alapállapotbeli hullámfüggvényhez tartozik az energia várható értékének abszolút minimuma.<sup>≡</sup> A variációs elvre alapozott közelítések lényege ennek megfelelően az, hogy a Hilbert-térben felvesszünk egy meghatározott függvényosztályt ("variációs próbafüggvényt"), s az energia minimumát az adott függvényosztályon belül keressük. A felhasznált függvényosztály csak egyes esetekben alkotja a Hilbert-tér egy alterét, így többnyire a megoldandó variációs feladat nem lineáris.

A variációs próbafüggvény típusának kiválasztásában számos fizikai, matematikai és számítástechnikai megfontolás játszhat szerepet. A próbafüggvény típusát úgy kell felvenni, hogy alkalmas legyen a vizsgált rendszer fő vonásainak leírására, s legyen minél flexibilisebb, vagyis tartalmazzon a lehetőség szerint minél több optimalizálható szabad paramétert. Ez utóbbit természetesen korlátozzák a gyakorlati számítástechnikai lehetőségek. Kíváncos ezenkívül az is, hogy az alkalmazott hullámfüggvény olyan többé-kevésbé szemléletesen interpretálható elemekből épüljön fel, amelyek megkönnyítik az eredmények értékelését és rendszerezését, s így elősegítik, hogy reális fizikai képet alakítsunk ki a vizsgált rendszerrel. Az ún. egyrészcseke-közelítések - a Hartree-Fock módszer és általánosításai - különleges helyet foglalnak el ebben a vonatkozásban.

Ismeretes, hogy a kvantumkémia alapvető közelítő módszere éppen a Hartree-Fock (HF) módszer. (Gyakran - elsősorban LCAO<sup>≡≡</sup> formalizmus alkalmazása esetén - SCF<sup>≡≡≡</sup> módszernek is nevezik.) A HF módszerben a

- 
- ≡ A variációs elvnek gerjesztett állapotokra való általánosítására itt nem térünk ki.
  - ≡≡ LCAO: linear combination of atomic orbitals - az atompályák lineáris kombinációja. Általánosabb értelemben LCAO formalizmusról olyankor beszélünk, ha a keresett egyelektron-függvényeket valamilyen véghatárú előre megadott "bázisfüggvény" lineáris kombinációjaként közelítjük.
  - ≡≡≡ SCF: self-consistent field - önkonzisztens tér. A HF probléma nemlineáris jellegére utaló, a megoldás szokásos iteratív módszeréhez kapcsolódó elnevezés.

sokelektronos hullámfüggvényt csak egy-egy elektron koordinátáitól függő függvények antiszimmetrizált szorzataként ("Slater-determináns") közelítik, s az ilyen típusu hullámfüggvényt optimalizálják a variációs elvnek megfelelően.

A HF módszer szokásos formájában azt a megszorítást alkalmazza az egyelektron-függvényekre (pályákra), hogy két-két elektront ellenkező spinnel ugyanarra a térbeli pályára helyez. (Szoktak ezenkívül megszorítást alkalmazni a pályák térbeli szimmetriatulajdonságai vonatkozásában is.) Ezért a konvencionális HF módszert a rokon módszerektől való megkülönböztetésül "restricted" (megszorított) HF módszernek (RHF) is szokták nevezni. A páronként egyforma térbeli pályák alkalmazása azzal az előnnyel jár, hogy az így felépített egydetermináns sokielektronos hullámfüggvény automatikusan sajátfüggvénye az  $\hat{S}_z$  és  $\hat{S}^2$  spinoperátoroknak. Az RHF módszer gyakran kielégítő eredményeket szolgáltat egyes vonatkozásokban, de a segítségével számított energia hibája - az ún. korrelációs energia - jelentős és összemérhető a kémiai szempontból érdekes energiakülönbségekkel és változásokkal. Közismert problémát jelent az is, hogy az RHF módszer éppen a kétszeresen betöltött pályák használata miatt teljesen alkalmatlan a homolitikus disszociáció leírására, mivel nagy magtávolságoknál (ha az SCF eljárás egyáltalán konvergál) olyan hullámfüggvényeket szolgáltat, amelyek nem a semleges atomoknak vagy csoportoknak, hanem ionos állapotok szuperpozíciójának felelnek meg. Az RHF módszer lényegéből adódóan kevésbé vagy egyáltalán nem alkalmas különböző spinfüggő jelenségek (pl. ESR, NMR spektrumok, antiferromágnesesség) elméleti vizsgálatára: pl. szabad gyökök esetén - a kísérletekkel szöges ellentétben - elvben sem adhat valamely atommag környezetére negatív spinsűrűséget [1].

A felhasznált hullámfüggvény felépítése miatt szokták a HF módszert egyelektron- vagy függetlenrészezske-modellnek nevezni: úgy tekintik, hogy minden elektron a magok és a többi elektron átlagos terében mozog, vagyis nem veszik figyelembe, hogy a különböző elektronok mozgása között szoros korreláció áll fenn. Meg lehet jegyezni, hogy ez az utóbbi állítás teljes szigorúsággal csak a Pauli-elvet figyelmen kívül hagyó, egyszerűbb Hartree-módszerre igaz. (A Hartree-módszerben a variációs próbafüggvény egyelektron-pályák egyetlen, nem antiszimmetrizált szorzata.) Antiszimmetrikus hullámfüggvények esetén ugyanis mindig zérus annak valószínűsége, hogy két elektront egyforma spinnel a térnek ugyanabban a pontjában találjunk. Ezért a HF módszerben is csak az ellenkező spinű elektronok mozgása teljesen korrelálatlan. A HF módszer különleges



jelentősége miatt azonban - Löwdin [2] javaslata nyomán - az irodalomban definíciószerűen a HF módszer által adott energia hibáját (a HF energiának az egzakt nemrelativisztikus értéktől való eltérését) nevezik korrelációs energiának. Hasonlóan elektronkorreláción csak a HF módszerben figyelembe nem vett effektusokat szokták érteni, vagyis azokat, amelyek nem következnek automatikusan a hullámfüggvény antiszimmetrizált voltából.

Azt a jelenséget, hogy nem lehet két elektront egyforma spinnel a térnek ugyanabban a pontjában találni, gyakran "Fermi-lyuknak" nevezik. A Fermi-lyuk léte a Pauli elvből következik, és így, mint Ruedenberg [3] hangsúlyozta, kinematikus effektusnak tekintendő, szemben az elektronok közötti taszító Coulomb kölcsönhatásból származó, s így dinamikus jellegű korrelációval ("Coulomb-lyuk"). Megjegyzendő, hogy talán célszerű lenne a "Fermi-lyuk" fogalmát nemcsak azonos spinű elektronokra vonatkoztatni, hanem kiterjeszteni minden olyan esetre, amikor a hullámfüggvény antiszimmetrikus és korrekt spinfüggvény volta automatikusan kizárja, hogy két elektront ugyanabban a pontban találjunk.<sup>2</sup>

Mivel az RHF módszerrel kapható eredmények gyakran nem kielégítőek, molekuláris rendszerek jobb leírásához szükség van olyan módszerekre, amelyek lehetővé teszik, hogy túllépjünk az RHF módszer korlátain, vagyis figyelembe vegyük az elektronkorrelációt. A lehetséges megközelítések között vannak olyanok, amelyek a HF módszer általánosításának tekinthetők, s megmaradnak az egyelektron-közelítés keretein belül. Ezek a módszerek lehetővé teszik, hogy megtartsuk azt a szemléletes képet, hogy - bizonyos értelemben - minden elektronhoz egy-egy pályát rendelünk.

Disszertációm témája éppen egy ilyen általánosított HF (egyelektron-) módszer, az ún. "extended" (kiterjesztett) Hartree-Fock (EHF) módszer. Mielőtt a módszer fejlesztése terén elért eredményeimre rátérnék, célszerűnek látszik vázolni azt a gondolatmenetet, amely elvezet az RHF módszertől az EHF módszerhez.

A HF módszer általánosítása során kézenfekvő volt első lépésként feloldani azt a megszorítást, hogy kétszeresen betöltött térbeli

---

<sup>2</sup> Pl. két elektron tripllett  $S_z=0$  állapotában a két különböző spinű elektronra is következik ez abból, hogy a spinfüggvény szimmetrikus, s ezért a hullámfüggvény térbeli része antiszimmetrikus. Általánosan is érvényes ugyanez tetszésszerűen számú ( $N$ ) elektron esetén a lehetséges legmagasabb multiplicitású spinállapot ( $S = \frac{N}{2}$ ) bármilyen  $S_z$  vetületű komponensére.

pályákat használunk. Ezzel az ún. "unrestricted" (megszorítás nélküli) HF (UHF), másnéven DODS ("different orbitals for different spins" - különböző pályák különböző spinre) módszert [4-18] kapjuk. Ebben az RHF módszerre jellemző disszociációs probléma természetesen már nem lép fel, és mód nyílik arra, hogy részlegesen leírjuk az RHF módszer keretein belül azonos pályára "kényszerített" elektronok közötti korrelációt. Más szóval a DODS hullámfüggvény bevezetése flexibilisebb variációs próbafüggvény alkalmazását jelenti, s ezért az UHF módszer általában alacsonyabb - tehát a variációs elv szerint jobb - energiákat szolgáltat, mint az RHF módszer. Így az UHF módszer lehetővé teszi a korrelációs energia egy részének figyelembevételét. Nemritkán azonban (kis és közepes magtávolságoknál) nem sikerül előállítani olyan UHF megoldást, amely eltérne az RHF hullámfüggvénytől. Ezekben az esetekben az elektron-elektron taszítás csökkenésével az UHF módszer keretein belül elérhető energianyereség kisebb, mint az a veszteség, amit az okoz, hogy az elektronok a magoktól átlagosan némileg messzebb kerülnek és (vagy) kinetikus energiájuk megnő. Ilyenkor természetesen az UHF formalizmus alkalmazása eredménytelen.

Az UHF módszer segítségével kedvező esetben jobb energiaértékek kaphatók, mint az RHF módszerrel. Ez azonban nem jelenti azt is, hogy az UHF hullámfüggvények is feltétlenül jobbak, mint az RHF módszerrel kapottak. (Ezt mutatja néhány, az V. Fejezetben bemutatott számszerű eredmény is.) Ugyanis az egyetlen DODS determinánsból álló UHF hullámfüggvénnyel kapcsolatban felmerül az a rendkívül súlyos probléma, hogy az nem sajátfüggvénye az  $\hat{S}^2$  teljes spin-négyzet operátornak. Más szóval az ilyen hullámfüggvényhez nem rendelhető hozzá meghatározott spin-multiplicitás, hanem az különböző multiplicitású tagok (pl. szingulett és triplett) keveréke.

Ennek a nehézségnek megoldására javasolta Löwdin [19] az ún. spinprojekciós operátor alkalmazását, amely lehetővé teszi, hogy ilyen keverék hullámfüggvényből kiindulva egy, a kívánt multiplicitással rendelkező hullámfüggvényt állítsunk elő. A spinprojekciós operátor ugyanis a hullámfüggvény valamennyi nemkívánt multiplicitású komponensét nullával szorozza meg ("annihilálja"), míg a szükséges multiplicitású komponenst változatlanul hagyja, vagyis a hullámfüggvényt a megfelelő spin-sajátfüggvények alterére vetíti.

Ha megoldjuk az UHF egyenleteket, és az így kapott hullámfüggvényt utólag spinprojekciónak vetjük alá, ez általában javulást eredményez

mind az energia, mind a hullámfüggvény vonatkozásában. Ezt UHF utólagos spinprojekcióval (UHF + spinprojekció) eljárásnak nevezhetjük. Ilyenkor azonban felmerül az az ellentmondás, hogy a projekció előtti, egydetermináns hullámfüggvényt optimalizáltuk a variációs elv alapján, és nem a projicionált hullámfüggvényt, amellyel tulajdonképpen a továbbiakban dolgozunk. (Az V. Fejezetben példát mutatok be arra, hogy ez komoly problémát okozhat.) Kíváncos ezért, hogy magát a spinprojicionált hullámfüggvényt tekintsük variációs próbafüggvénynek, és a pályákat úgy határozzuk meg, hogy a projekció után kapott energia legyen minimális. Ez az EHF módszer lényege, s ezért szokták projicionált ("projected") HF módszernek is nevezni. (Előfordul még a "spin-extended" HF vagy egyszerűen "általánosított" HF, valamint az egy csoportelméleti jelölésből származó GF elnevezés is.<sup>≡</sup>)

Itt lehet megemlíteni azt, hogy több ismert klasszikus számításhoz az alkalmazott variációs próbafüggvény felfogható úgy is, mint az EHF módszer hullámfüggvényének speciális, egyszerűsített változata. Ilyen volt például a He atom vizsgálatára Hylleraas [23] és Eckart [24] által használt, két különböző exponenciális pályából felépített hullámfüggvény is. Különösen felhívnám azonban a figyelmet arra, hogy a H<sub>2</sub> molekula esetén az ionos tagokat optimalizált süllyal tartalmazó Weinbaum-féle hullámfüggvény [25], melynek jelentősége a kémiai kötésről alkotott képünk fejlődésében közismert, szintén felírható egyetlen spinprojicionált determináns formájában [Sz.NP]<sup>≡≡</sup>. Más szóval ez azt jelenti, hogy két elektron és két bázisfüggvény esetén az EHF és teljes CI<sup>≡≡≡</sup> hullámfüggvények azonosak.

<sup>≡</sup> A nomenklatura kialakulatlanságát mutatja az is, hogy ugyanakkor az EHF elnevezést is szokták más megközelítésekre alkalmazni (pl. [20 - 22]). A jelen disszertációban a Löwdin [18] munkájában bevezetett szóhasználatot követem.

<sup>≡≡</sup> Az Sz.NP rövidítés a szerző nem publikált eredményeire utal.

<sup>≡≡≡</sup> CI: configuration interaction - konfigurációs kölcsönhatás. Az a lineáris variációs módszer, amikor az energia minimumát az adott egyelektron-pályákból felépíthető valamennyi N-elektronos determináns (ill. korrekt spin- és szimmetriatulajdonságokkal rendelkező lineáris kombinációik) által kifeszített lineáris térben - teljes ("full") CI - vagy ennek valamilyen alterében - korlátozott CI - keressük. Azonkívül, hogy más variációs módszerekhez hasonlóan az energiára felső korlátot ad, a teljes CI megadja az adott egyelektron-bázissal egyértelműen definiált modell Hamilton-operátor egzakt sajátértékeit és sajátfüggvényeit. Ha az egyelektron-függvények számát végtelenül növelnénk úgy, hogy azok teljes rendszert is alkossanak, az ebben a határesetben teljes ("complete") CI az egzakt energiát és hullámfüggvényt adná [20].

Az EHF módszer elméleti alapjait és a fejlesztésével kapcsolatos legfontosabb irodalmi eredményeket a II. Fejezetben foglalom össze.

Látni fogjuk, hogy bár az EHF módszerrel kapcsolatos kérdésekkel az utóbbi két évtizedben sokan és sokat foglalkoztak, gyakorlati alkalmazására alig került sor, s a módszer a benne lévő igéretnek ellenére nem fejlődött ki egy általánosan használható módszerre. Ennek oka az volt, hogy - nyilvánvalóan a fellépő kifejezések bonyolultsága és a variációs feladat analízisével kapcsolatban felmerülő problémák miatt - nem került sor a szokásos HF egyenleteknek megfelelő EHF egyenletek explicit alakban való levezetésére és a megoldásukra szolgáló jól alkalmazható, konvergens algoritmus kidolgozására. A jelen disszertációban leírt munka célja éppen ennek a feladatnak végrehajtása volt.

A konvencionális HF vagy az UHF egyenletekhez hasonlóan az EHF egyenletek az egyelektron-pályákra vonatkoznak, és azt a feltételt fejezik ki, hogy az egyenletrendszer kielégítő egyelektron-pályákból felépített sokelektronos hullámfüggvényhez az adott függvényosztályon belül minimális, vagy legalábbis stacionárius elektron-összenergia tartozik. A fentieknek megfelelően a szóban forgó függvényosztály az RHF esetben a kétszeresen betöltött pályákból felépített, ill. az UHF esetben a tetszés szerinti<sup>≡</sup> pályákból felépített egydetermináns hullámfüggvényekből, az EHF esetben pedig a spinprojiccionált egydetermináns hullámfüggvényekből áll.

Az RHF és az UHF esetben legtöbbször közvetlenül a vázolt variációs feltételből kapott egyenleteket használják fel a számítások elvégzésére is: kiindulva a pályák valamilyen első közelítéséből az egyenleteket iteratív módon újra és újra megoldják. Ez az eljárás többnyire - de nem mindig - konvergál és elvezet a keresett megoldásokhoz. (Az UHF esetre szerzőnek sikerült egy szükségszerűen konvergens eljárást is kidolgoznia [Sz.2]<sup>≡</sup>.) Az EHF esetben a helyzet, mint látni fogjuk, némileg bonyolultabb: konvergens eljárás kidolgozásához módosított EHF egyenletek levezetésére is szükség volt. Az ezekben fellépő kiegészítő

---

≡ Az UHF esetben is feltételezik, hogy a spinpályák térbeli és spinrész szorzataként írhatók fel, s hogy a spinrész "α" vagy "β", vagyis az  $\hat{S}_z$  operátor sajátfüggvénye  $\pm \frac{1}{2}$  sajátértékkel.

≡≡ A szerző dolgozataira való hivatkozásokat az Sz. rövidítés különbözteti meg. Ezeket l. a publikációs jegyzékben.

tagok a konvergált megoldásra eltűnnek, így hiányoznak az energia stacionárius voltának feltételeit kifejező EHF "alapegyenletekből" [Sz. 5-7], de szükségesek az iteratív eljárás konvergenciájához [Sz. 9-11].

Az elmondottaknak megfelelően a jelen disszertációban összefoglalt munkám a következő fő lépésekből állt: az EHF módszer alapegyenleteinek levezetése [Sz. 5-7] az általánosított Brillouin-tétel [Sz.4,6] alapján, s az egyenletek analízise [Sz. 6,8] (III. Fejezet); az egyenletek megoldását lehetővé tevő konvergens algoritmus kidolgozása [Sz. 2,9,10] és a megfelelő módosított EHF egyenletek levezetése [Sz. 9,10] (IV. fejezet); ezt követte a módszer számítógépes realizálásával kapcsolatos problémák megoldása, a számítógép-programok elkészítése és az EHF módszer alkalmazása számos molekula elektronszerkezetének vizsgálatára [Sz. 9,11-15] (V. Fejezet).

E munka eredményeként az EHF módszert - mely jelenleg a legjobb ténylegesen kezelhető egyelektron-módszernek tekinthető - sikerült egy olyan módszerre fejleszteni, amely (még a hazai számítógépes viszonyok mellett is) alkalmas a számítások tényleges elvégzésére akár szemiempirikus, akár ab initio szinten. Ez a jövőben segítséget nyújthat abban, hogy jobban megértsük a molekulák elektronszerkezetének sajátosságait, az elektronkorrelációnak a kémiai kötés kialakulására és tulajdonságaira gyakorolt befolyását.

## II. AZ EHF MÓDSZER ELMÉLETI ALAPJAI. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.

Az EHF módszert - Pratt uttörő munkája [26] nyomán - Löwdin 1955-ben javasolta [19], s azóta már a kvantumkémia tankönyveiben (pl. [27 - 29]) is szerepel, mint a korreláció részleges figyelembevételére szolgáló ígéretes módszerek egyike. ([28] már a szerző [Sz. 5] dolgozatát is megemlíti.) Az elmúlt két évtizedben a témakörrel - beleértve a módszer egyszerűsített és általánosított változatait - igen sokan foglalkoztak, s a legkülönbözőbb megközelítési módokat alkalmazták a felépő problémák kezelésére [10, 19, 30 - 241]. Terjedelmi okokból itt nem lehet mindezeket a munkákat teljes részletességgel áttekinteni, ezért megkísérlem kiemelni a terület fejlődésének a jelen disszertáció szempontjából legfontosabb lépéseit. Ennek során bemutatom azokat az eredményeket, amelyeket munkámban közvetlenül felhasználtam. Hogy a disszertációban leírt új eredmények elméleti háttere tisztán látszódjék, néhány esetben több-kevesebb részletességgel a levezetéseket is leírom. Röviden kitérek azonban néhány olyan dolgozatra is, amelyek azután jelentek meg, hogy a disszertációban leírt egyenleteket levezettem [Sz. 5 - 10] és numerikusan alkalmazni kezdtem [Sz. 9, 11 - 15]. Ezek a munkák világosan mutatják azt is, hogy a tématerület fejlesztésével a nemzetközi kutatásban változatlanul aktívan foglalkoznak.

### II.1. Pratt spinoperátora.

Elsőnek Pratt [26] írt fel egy olyan operátort, amely  $2N$  elektron  $N$  darab  $\alpha$ -t és  $N$  darab  $\beta$ -t tartalmazó (vagyis  $S_z = 0$ ) spinfüggvény-szorozatára alkalmazva, abból az  $\hat{S}^2$  operátor szingulett sajátfüggvényét állítja elő. Bár a Löwdin által valamivel később [19] bevezetett projekciós operátor formalizmus elegánsabb és általánosabb, s jobban lehetővé teszi a probléma analízisét, röviden kitérek Pratt munkájára is, egyrészt uttörő jelentősége miatt, másrészt mert a módszerhez rendelhető fizikai kép (a spin-csatolási séma [30]) talán itt jelenik meg a legközvetlenebb módon. Pratt gondolatmenetének lényege a következő<sup>§</sup>:

Az elektronokat két, egyenként  $N$  elektronból álló csoportra (A és B) bontja, amelyek mindegyike a maximális multiplicitású állapotban van

---

<sup>§</sup> Pratt eredetileg a hullámfüggvényt térbeli részével együtt kezelte, speciális ortogonalitási feltételezéseket alkalmazva a pályákra; a számunkra érdekes vonatkozások szempontjából azonban elég a spinfüggvényeket vizsgálni.

( $S = S_A = S_B$ ), és ezeket csatolja össze eredő szinguletté a vektorcsatolási sémának megfelelően:

$$\Psi(S=0) = \sum_{M_S=-S}^S (-1)^{S-M_S} \varphi_A(S, M_S) \varphi_B(S, -M_S). \quad (1)$$

Itt a  $(-1)^{S-M_S}$  tényezők a Clebsch-Gordan koefficiensek,  $\varphi_A(S, M_S)$  és  $\varphi_B(S, -M_S)$  az A illetve B alrendszerek olyan normált spinfüggvényei, amelyek a maximális  $S = N/2$  mellett lehetséges különböző  $S_z = \pm M_S$  vetületeknek felelnek meg. Ez utóbbiak viszont a  $\varphi_A(S = \frac{N}{2}, M_S = \frac{N}{2}) =$

$$= \alpha(1_A) \alpha(2_A) \dots \alpha(N_A) \text{ illetve } \varphi_B(S = \frac{N}{2}, M_S = -\frac{N}{2}) = \beta(1_B) \beta(2_B) \dots \beta(N_B)$$

függvényekből az alrendszerekre vonatkozó  $\hat{S}_{A-} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{iA-}$  illetve

$\hat{S}_{B+} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{iB+}$  "léptető operátorok" ismételt alkalmazásával és megfelelő normáló tényezők bevezetésével állíthatók elő. Ennek megfelelően

$$\Psi(S=0) = \hat{O}_1 \left[ \varphi_A(S = \frac{N}{2}, M_S = \frac{N}{2}) \varphi_B(S = \frac{N}{2}, M_S = -\frac{N}{2}) \right], \quad (2)$$

ahol

$$\hat{O}_1 = \sum_{M=0}^N (-1)^M \left[ \frac{(N-M)!}{(N!M!(N+1)^{\frac{1}{2}})} \right] (\hat{S}_{A-} \hat{S}_{B+})^M. \quad (3)$$

Az operátor alkalmazásának eredményeként spinfüggvény-szorzatok, illetve ha a hullámfüggvény térbeli részét és antiszimmetriáját és figyelembe vesszük, Slater-determinánsok, összegét kapjuk. A fentieknek megfelelően, ha az  $\hat{O}_1$  operátort spinfüggvények N darab  $\alpha$ -t és N darab  $\beta$ -t tartalmazó szorzatára alkalmazzuk, akkor ebben az  $\alpha$  spinű elektronokat kell az A, illetve a  $\beta$  spinű elektronokat a B alrendszerhez tartozónak tekinteni. Hogy ez a felosztás automatikusan végrehajtsódjék, Pratt [26] módosítja az  $\hat{O}_1$  operátort és kapja az általánosabb

$$\begin{aligned} \hat{O} = (N+1)^{-\frac{1}{2}} \sum_i \left[ \left( 1 + \sum_{M=1}^N \frac{(-1)^M (N-M)!}{N!M!} \left\{ (\hat{S}_{A_i-} \hat{S}_{B_{i+}})^M + (\hat{S}_{A_{i+}} \hat{S}_{B_i-})^M \right\} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{j_{A_i}, k_{B_i}}^N \left( \hat{S}_{j_{A_i}^+} \hat{S}_{j_{A_i}^-} \hat{S}_{k_{B_i}^-} \hat{S}_{k_{B_i}^+} + \hat{S}_{j_{A_i}^-} \hat{S}_{j_{A_i}^+} \hat{S}_{k_{B_i}^+} \hat{S}_{k_{B_i}^-} \right) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

operátort<sup>22</sup>. Itt az i szerinti összeg a 2N elektronnak két N-tagu, A és

<sup>22</sup> (4)-ben pótoltam egy az eredeti dolgozatban [26] bizonyára sajtóhiba következtében hiányzó zárójel-párt.

B csoportra való minden lehetséges felosztására terjed ki. A módosítás lényege a következő: a  $\square$  jel után álló operátorok eltűntetnek minden olyan hullámfüggvényt, amelynél az adott  $i$  felosztás esetén a két csoportba nem csupa  $\alpha$  illetve  $\beta$  kerül. Így az  $i$  szerinti összegből csak az  $a$  tag marad meg, amely megfelel az elektronok megkívánt felosztásának, eltekintve az A és B csoport esetleges felcserélésétől, amit nem kell külön esetként kezelni. Pratt [26] bizonyítja az  $\hat{O}$  operátor alábbi alapvető tulajdonságait

- I/ Hermitikus;
- II/ Kommutál az  $\hat{S}^2$  operátorral;
- III/ Kommutál a spin-mentes Hamilton-operátorral;
- IV/ Négyzete arányos önmagával ( $\hat{O}^2 = \text{const.} \cdot \hat{O}$ );
- V/ Kommutál az antiszimmetrizáló operátorral.

Nem térek ki Pratt [26] munkájának a továbbiak szempontjából nem lényegbevágó vonatkozásaira, viszont szeretném felhívni a figyelmet arra, hogy Pratt, bár (4) operátorának (konstans szorzótól eltekintve) projekciós operátor voltát expliciten nem állapította meg, már levezette a spinprojekciós operátor legfontosabb tulajdonságait.

## II.2. Löwdin spinprojekciós operátora.

1955-ben megjelent és az EHF módszer szempontjából is alapvető cikksorozatában [31] Löwdin a sűrűségmatrixok, természetes spinpályák, CI sorfejtések tulajdonságainak részletes vizsgálata során levezeti a nem kölcsönösen ortogonális spinpályákból felépített Slater-determinánsok közötti mátrixelemekre vonatkozó általános képleteket. (Ezek segítségével hajtottam végre a disszertációban leírt levezetéseket.) Ezután Löwdin részletesen analizálja a szokványos Hatree-Fock módszert és az egy Slater-determinánsból álló hullámfüggvények tulajdonságait. Megállapítja, hogy az egydetermináns hullámfüggvényre vonatkozó minden érdemi információt tartalmazza az elsőrendű sűrűségmatrix, s ez a hullámfüggvényhez hasonlóan invariáns a pályák lineáris transzformációival szemben. Más szóval a betöltött pályák által kifeszített lineáris tér az egydetermináns hullámfüggvényt egyértelműen meghatározza. Az egydetermináns hullámfüggvény általános (DODS) esetben nem sajátfüggvénye az  $\hat{S}^2$  operátornak, hanem különböző multiplicitású tagok keveréke. A cikksorozat harmadik részében Löwdin - a Hamilton-operátorral felcserélhető operátorokhoz rendelhető projekciós operátorok speciális eseteként - bevezeti a spinprojekciós operátort



$$\hat{O}^S = \prod_{\ell \neq S} \frac{\hat{S}^2 - \ell(\ell+1)}{S(S+1) - \ell(\ell+1)} \quad (5)$$

Ez az operátor lehetővé teszi, hogy kiválasszuk valamely hullámfüggvényből az  $\hat{S}^2$  operátor  $S(S+1)$  sajátértékéhez tartozó ( $2S+1$  spin-multiplikáció) komponensét. Valóban, ebben az operátorszorzatban egy-egy  $\hat{S}^2 - \ell(\ell+1)$  tényező annihilálja a hullámfüggvénynek az  $\hat{S}^2$  operátor  $\ell(\ell+1)$  sajátértékéhez tartozó komponensét, míg a többit konstanssal (a  $k(k+1)$  sajátértékű komponens  $k(k+1) - \ell(\ell+1)$ -gyel) szorozza meg. A kívánt  $S(S+1)$  sajátértékhez tartozó komponens esetében ezt a megfelelő nevező bevezetése kompenzálja. Az (5) operátorban  $\ell$  értékei 0-tól (párosszámú elektron esetén) illetve  $\frac{1}{2}$ -től (páratlanszámú elektron esetén) az adott  $N$  elektronszámmal lehetséges maximális  $\frac{N}{2}$ -ig futnak, kivéve a kívánt  $S$  értéket. Így az operátor alkalmazása után a hullámfüggvénynek csak ez az egy komponense marad meg.

Párosszámú  $N = 2n$  elektronra az  $S_z = 0$  esetet vizsgálva és az  $\hat{S}^2$  operátort az ismert  $\hat{S}^2 = -\frac{1}{4}N(N-4) + \sum_{i < j} \hat{P}_{ij}^\sigma$  alakban írva fel, ahol  $\hat{P}_{ij}^\sigma$  az  $i$ -edik és  $j$ -edik elektron spin-koordinátáit felcserélő spin-permutációs operátor, Löwdin [31] bemutatja, hogy a spinprojiccionált egydetermináns hullámfüggvény Slater-determinánsok összegeként írható fel:

$$\hat{O}^S \Phi = \hat{O}^S T_0 = \sum_{k=0}^n c_k T_k \quad (6)$$

Itt  $T_0 = \Phi$  az eredeti Slater determináns,  $T_k$  pedig mindazon Slater-determinánsok összege, amelyek  $T_0$ -ból  $k$   $\alpha$  spinnek  $\beta$ -ra és ugyanakkor  $k$   $\beta$  spinnek  $\alpha$ -ra való felcserélésével állíthatók elő. (Ezek száma  $\binom{n}{k}^2$ .) A (6) kifejtés igazolására Löwdin felhasználja, hogy a spinprojekciós operátor az  $\hat{S}^2$  operátor polinomja, valamint azt, hogy  $\sum_{i < j} \hat{P}_{ij}^\sigma$  és így  $\hat{S}^2$  (és  $\hat{O}^S$ ) kommutál az antiszimmetrizáló operátorral. Az azonos ill. különböző spinű elektronoknak megfelelő felcserélések összeszámlálásával belátható, hogy  $\hat{S}^2 T_k$  mint  $T_{k-1}$ ,  $T_k$  és  $T_{k+1}$  lineárkombinációja írható fel:

$$\hat{S}^2 T_k = (n-k+1)^2 T_{k-1} + [n(2k+1) - 2k^2] T_k + (k+1)^2 T_{k+1} \quad (7)$$

(A  $T_{-1} = T_{n+1} = 0$  definícióval (7) a  $k=0$  illetve a  $k=n$  esetre is érvényes marad.) Mivel  $\hat{O}^S \hat{S}^2$ -nek  $n-1$ -ed fokú polinomja, (6) jobb oldalán valamennyi  $T_k$  ( $0 \leq k \leq n$ ) meg fog jelenni.

$\hat{O}^{S_{T_0}}$  az  $\hat{S}^2$  operátor sajátfüggvénye:

$$\hat{S}^2 \hat{O}^{S_{T_0}} = S(S+1) \hat{O}^{S_{T_0}}, \quad (8)$$

ebbe behelyettesítve a (6) és (7) összefüggéseket, Löwdin rekurziós összefüggést kap a  $c_k$  koefficiensekre (ezeket később "Sanibel-koefficienseknek" nevezték el):

$$(n-k)^2 c_{k+1} + [n(2k+1) - 2k^2 - S(S+1)] c_k + k^2 c_{k-1} = 0. \quad (9)$$

Explicit alakban is megadja a szingulett ( $S=0$ ) és a legmagasabb multiplicitásu ( $S=n$ ) komponenseknek megfelelő Sanibel-koefficienseket:

$$c_k^{(0)} = c_0^{(0)} (-1)^k \binom{n}{k}^{-1}, \quad (10)$$

illetve

$$c_k^{(n)} = c_0^{(n)} \quad (\text{nem függ a } k \text{-től}). \quad (11)$$

A  $c_0$  koefficiens értéke többnyire nem lényeges, mivel a spinprojecionált determináns hullámfüggvény általános esetben ugysem normált. Megadja azonban  $c_0$  értékét szingulett esetre [ $c_0^{(0)} = (n+1)^{-1}$ ], amikor az egy kétszeresen betöltött pályákból felépített, tehát eleve tiszta szingulett, determináns hullámfüggvény vizsgálatával könnyen megadható.

Csupa ortogonális pályából felépített spinprojecionált Slater-determináns speciális esetére Löwdin [31] megadja az energia várható értékét, és diszkutálja, hogy a kapott kifejezés felhasználható a Hund-szabály értelmezéséhez. Ugyanakkor hangsúlyozza, hogy szükség van az általános nem-ortogonális eset vizsgálatára, amire csak az ugynevezett párosítási tétel [10] bizonyítása után nyílt lehetőség.

A (6) típusu kifejtés általánosabb esetben is fellép, s a megfelelő Sanibel-koefficiensek kiterjedt kutatások tárgyát képezték (pl. [30-40]). Ezek eredményeként minden esetben mód van a Sanibel-koefficiensek kiszámítására zárt formulák, véges összegek vagy rekurziós összefüggések segítségével<sup>§</sup>. Az 1. Függelékben még bemutatom a spinprojecionált hullámfüggvény kifejtését a jelen munka szempontjából is legfontosabb esetre, az  $S = S_z$  ún. főesetre ("principal case"). Ennek során a spinprojekciós operátornak egy egészen más alakú felírását [41] vezettem le és használom fel, amely a Pratt-féle formával mutat bizonyos rokonságot.

§ Ezeknek a kérdéseknek, s általában a spinprojekciós operátor formalizmusnak részletes összefoglalása található Pauncz [30] könyvében.

Az előbbieken vázolt kétféle formalizmus, azaz Pratt spin-operátora és Löwdin spinprojekciós operátora közötti kapcsolatot vizsgálta Berencz Ferenc [42]. Bemutatta, hogy a Pratt-féle tárgyalás kiindulási pontját képező (3)  $O_1$  operátor és az (5) spinprojekciós operátor a  $T_0 = \{ \alpha \alpha \dots | \beta \beta \dots \}$  spinelosztású determinánsra alkalmazva egy konstans erejéig megegyeznek egymással. Ehhez bebizonyította a  $T_k = (k!)^{-2} (\hat{S}_{A-} \hat{S}_{B+})^k T_0$  összefüggést. Berencz ezenkívül független levezetést adott meg a (9) rekurziós összefüggésre az  $\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$  felbontás alapján [42]. Másrészt Berencz és Pauncz [43] ill. Berencz [44,45] továbbfejlesztették a két alrendszer vizsgálatán alapuló Pratt-féle formalizmust az  $\hat{S}^2$  operátor különböző sajátértékeihez tartozó sajátfüggvények előállítására és CI problémák kezelésére.

### II.3. Az AMO módszer.

Slaternek [243] az antiferromágnességre vonatkozó elképzeléseit általánosítva Löwdin [31] bevezette az alternáló molekulapályák (Alternant Molecular Orbitals - AMO) módszerét, mint a DODS elvnek és a spinprojekciós módszernek a korreláció kezelésére alkalmas speciális változatát. Az AMO módszer sikeres volt konjugált molekulák  $\pi$ -elektron-szerkezetének [46 - 69] (és részben kristályok elektronszerkezetének [70 - 80]) tárgyalásánál. Az AMO módszert és eredményeit részletesen ismerteti Pauncz könyve [30]. Ezért itt csak megjegyzem, hogy az AMO módszer az EHF módszer egyszerűsített változatának tekinthető, attól abban különbözik, hogy a pályakoefficienseket nem variálja szabadon, hanem a pályákat a betöltött ill. üres (virtuális) RHF (esetleg Hückel) pályákból kombinálja össze bizonyos séma szerint. Ezáltal a fellépő variációs paraméterek száma lecsökken. A megfelelő séma alkalmazásával és a paraméter(ek) optimalizálásával eléri, hogy a különböző spinű elektronok "elkerüljék egymást" azáltal, hogy a projekcionálás előtt  $\alpha$  illetve  $\beta$  spinnel betöltött pályák többé-kevésbé az atomok különböző alrendszereire vannak lokalizálva<sup>§</sup>. Ez különösen alternáló szénhidrogének  $\pi$ -elektron-rendszere esetén nyilvánvaló, ahol a betöltött illetve virtuális Hückel vagy RHF pályák páronként lépnek fel. Ezeknek a pályapároknak, amelyek

§ Adams [69] eredményei szerint az AMO (és az EHF) típusú hullámfüggvény a különböző spinű elektronok rövid- és hosszutávú korrelációján kívül az azonos spinű elektronok rövidtávú (Fermi lyuk) és hosszutávú korrelációját is képes részlegesen leírni.

közül az egyik ( $\psi_{ib}$ ) betöltött, a másik ( $\psi_{iv}$ ) virtuális, a két alrendszerhez (I és II) tartozó atompályákra ( $\chi_\mu$ ) vonatkozó LCAO koefficiensei egyformák, illetve csak előjelben különböznek [81-83]:

$$\begin{aligned}\psi_{ib} &= \sum_{\mu \in I} c_{\mu i} \chi_\mu + \sum_{\mu \in II} c_{\mu i} \chi_\mu \\ \psi_{iv} &= \sum_{\mu \in I} c_{\mu i} \chi_\mu - \sum_{\mu \in II} c_{\mu i} \chi_\mu\end{aligned}\tag{12}$$

Az ilyen pályapárok lineáris kombinációjaként

$$\begin{aligned}a_i &= \cos \vartheta \psi_{ib} + \sin \vartheta \psi_{iv} \\ b_i &= \cos \vartheta \psi_{ib} - \sin \vartheta \psi_{iv}\end{aligned}\tag{13}$$

az összenergia szempontjából optimális mértékben a két alrendszerre lokalizált pályapárok állíthatók elő. A  $\psi$  függvények ortonormált voltából következik, hogy

$$\begin{aligned}\langle a_i | a_j \rangle &= \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij} \\ \langle a_i | b_i \rangle &= \lambda_i = \cos 2\vartheta \\ \langle a_i | b_j \rangle &= 0 \quad (i \neq j)\end{aligned}\tag{14}$$

Az AMO módszer variációs próbafüggvénye a (13) szerint nyert  $a_i$  és  $b_i$  spinpályákból felépített spinprojiccionált DODS determináns. Aszerint, hogy valamennyi pályapárra azonos  $\vartheta$  (vagyis  $\lambda$ ) "keverési paramétert" alkalmazunk, vagy ezt minden pályapárra külön-külön optimalizálva keressük az energia minimumát, beszélünk "egyparaméteres" és "sokparaméteres" AMO módszerről. Az előbbi nyilvánvalóan sokkal egyszerűbb, míg az utóbbi esetében a variációs próbafüggvény flexibilitása sokkal nagyobb, de optimalizálása is sokkal nehezebb.

#### II.4. A "szimmetria-dilemma" és a projekciós módszer.

A Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásai automatikusan sajátfüggvényei a Hamilton-operátorral felcserélhető operátoroknak, illetve - degenerált energiaszintek esetén - megválaszthatók ilyen módon. Löwdin [84] összefoglaló jellegű cikkében és más munkáiban (pl. [85-88]) hangsúlyozza, hogy közelítő hullámfüggvények alkalmazása esetén a variációs elvből hasonló tulajdonságok nem következnek. Ellenkezőleg, valamely szimmetriatulajdonság megkövetelése kiegészítő megszorítást jelent a

variációs feladat szempontjából, és ez általános esetben megnöveli az energiát. (Ezzel a kérdéssel később pl. Kusher is részletesen foglalkozott [242].) Azt, hogy valamely szimmetriamegszorítás alkalmazása következtében az energia magasabb lesz, mint az adott hullámfüggvény-osztályban a megszorítás alkalmazása nélkül lehetséges abszolút minimum, Löwdin "szimmetria-dilemmának" nevezi. Ezt az elnevezést az indokolja, hogy az adott függvényosztály keretein belül maradva választanunk kell az alacsonyabb energia és a korrekt szimmetria-tulajdonságok (pl. a hullámfüggvény  $\hat{S}^2$  sajátfüggvény volta) között. A "szimmetria-dilemma" feloldására Löwdin a projekciós operátorokkal végrehajtható "komponens-analizist" javasolja. Az adott mozgásállandó szempontjából megszorítás nélkül felépített hullámfüggvény energiája a különböző komponensek energiájának súlyozott átlaga. Mivel ezek általában különböznek, lesz olyan komponens, amelynek energiája kisebb a kiindulási hullámfüggvény energiájánál. Így a projekciós operátor formalizmus alkalmazásával a megfelelő szimmetria úgy biztosítható, hogy az energia még tovább csökken. Ennek a megközelítésnek az is előnye, hogy ha a kiindulási hullámfüggvény egy Slater-determináns, akkor még a függetlenrészcseke-moddal való kapcsolat is megmarad. Ebben a vonatkozásban a projicionált determinánst nem mint determinánsok lineáris kombinációját kell nézni, hanem ugyanolyan fogalmi egységnek kell tekinteni, mint korábban a Slater-determinánst - ami maga sem egyéb, mint egy Hartree-szorzat antiszimmetrikus projekciója. Ily módon az általános értelemben vett projicionált Hartree-Fock módszer (amelynek speciális esete a spinprojicionált EHF módszer) a függetlenrészcseke modell olyan általánosításának tekinthető, amelyben a variációs próbafüggvény egy, a megfelelő szimmetria szerint projicionált Slater-determináns. A rendelkezésre álló adatok alapján Löwdin úgy becsülte, hogy így módon a korrelációs energia kb. 95 %-át lehet figyelembe venni. (Ez a várakozás ab initio szinten sajnos csak kételektronos rendszerek esetén igazolódott be - l. a II.12.pontot.)

## II.5. A párosítási tétel.

Mint fentebb láttuk, az AMO módszer keretében a térbeli pályák, ha nem is mind ortogonálisak egymásra, de messzemenő ortogonalitási tulajdonságokkal rendelkeznek: (14) szerint a projicionálás előtt egyforma spinnel betöltött pályák külön-külön ortonormáltak, és a különböző spinnel betöltött  $a_i$  és  $b_j$  pályák átfedése is legfeljebb csak páronként nem

zérus. Ezek az ortogonalitási tulajdonságok nagymértékben megkönnyítik az AMO formalizmus kezelését. Löwdin feltételezése alapján Amos és Hall [10] bizonyították az ún. "párosítási tételt" (l. [30,71,89] is), amellyel sikerült az ilyen típusu korlátozott ortogonalitás érvényességét tetszésszerűen  $a_i\alpha$  és  $b_j\beta$  spinpályákból felépített DODS determináns hullámfüggvény esetére általánosítani. Ez azt jelenti, hogy - anélkül, hogy a sokelektronos eredő hullámfüggvényt megváltoztatnánk - mindig lehetséges olyan transzformációknak alávetni a pályákat, hogy azok eleget tegyenek az ortonormáltság és párosítás követelményeinek:

$$\langle a_i | a_j \rangle = \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij} \quad (15a)$$

$$\langle a_i | b_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij} \quad (15b)$$

A párosítási tételnek alapvető jelentősége van az EHF módszer szempontjából, mivel ez teszi lehetővé, hogy a fellépő bonyolult mátrixelemeket ki tudjuk fejezni explicit alakban.

A Slater-determinánsok ismert tulajdonságaiból következik, hogy az azonos spinnel betöltött pályák az általánosság megsértése nélkül ortonormálnak (15a) tekinthetők<sup>≡</sup>, így Amosnak és Hallnak [10] csak azt kellett bizonyítani, hogy az  $a_i$  illetve  $b_i$  pályákat külön-külön megfelelő unitér transzformációknak alávetve a (15b) párosítás is mindig elérhető.

Ehhez bizonyítják, hogy egy  $\underline{S} \approx b$  méretű téglalap-mátrix<sup>≡</sup> ( $a \leq b$ ), melynek rangja  $\underline{a}$ , diagonalizálható két unitér mátrix segítségével:

$$\underline{U}^+ \underline{S} \underline{V} = \underline{T} \quad (16)$$

ahol  $\underline{U}$  és  $\underline{V}$  unitér,  $\underline{T}$  diagonális mátrix. (Éppen így változik az  $a_i$  és  $b_j$  pályák átfedéséből képzett mátrix, ha az  $a_i$  pályákat az  $\underline{U}$ , a  $b_j$  pályákat a  $\underline{V}$  unitér transzformációnak vetjük alá.)

Az  $\underline{S}^+ \underline{S}$  hermitikus mátrix  $b \times b$  méretű  $\underline{V}$  unitér mátrixszal diagonalizálható:

$$(\underline{S}^+ \underline{S}) \underline{V} = \underline{V} \underline{D} \quad (17)$$

Itt  $\underline{D}$  a sajátértékeket tartalmazó diagonális mátrix. (17)-et balról

≡ Az ezt biztosító lineáris transzformációk a sokelektronos hullámfüggvénynek legfeljebb a normálását befolyásolják.

≡≡ Az  $a \neq b$  eset akkor lép fel, ha az  $\alpha$  és  $\beta$  spinnel betöltött pályák száma nem egyforma.

$\underline{\underline{S}}$  - sel szorozva kapjuk

$$(\underline{\underline{S}}\underline{\underline{S}}^+)(\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}}) = (\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}})\underline{\underline{D}}. \quad (18)$$

Ez is egy sajátérték-egyenlet, ugyanazokkal a sajátértékekkel, mint (17).  $\underline{\underline{S}}$  és így  $\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}}$  rangja  $\underline{a}$ , tehát  $\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}}$ -nek  $\underline{a}$  darab lineárisan független oszlopa van. (17)-ből következik, hogy  $(\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}})^+(\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}}) = \underline{\underline{D}}$ . Ennek alapján Amos és Hall kimutatják, hogy a fennmaradó  $b-a$  oszlop csupa 0-t tartalmaz és a  $\underline{\underline{D}}$ -ben fellépő zérus sajátértékeknek felel meg. Bemutatják azt is, hogy a lineárisan független  $\underline{a}$  oszlop egymásra ortogonális is. Ezért  $\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}}$  lineárisan független oszlopai egyre való normálás után az  $a \times a$  méretű  $\underline{\underline{U}}$  unitér mátrixot adják. Ezt írhatjuk, mint

$$\underline{\underline{S}}\underline{\underline{V}} = \underline{\underline{U}}\underline{\underline{T}} \quad (19)$$

ahol  $\underline{\underline{T}}$  diagonális mátrix. (19)-et balról  $\underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{U}}^+$  -szal szorozva megkapjuk (16)-ot.

Megjegyzendő, hogy - bár elméletileg a párosítási tétel érvényességét ez nem érinti - ha  $\underline{\underline{S}}$  rangja kisebb  $\underline{a}$ -nál, azaz (15b)-ben egy vagy több  $\lambda_i$  zérussal egyenlő, akkor a fenti algoritmus részlegesen alkalmatlanná válik a párosított pályák megkeresésére. A kerekítési hibák következtében már kicsiny, bár nem szigorúan zérus  $\lambda$  értékek esetén is numerikus instabilitás várható.

Pauncz [30] bemutatja, hogy a párosítás szükséges feltétele az, hogy a  $\underline{\underline{V}}$  illetve  $\underline{\underline{U}}$  unitér mátrixok diagonalizálják az  $\underline{\underline{S}}^+\underline{\underline{S}}$  illetve  $\underline{\underline{S}}\underline{\underline{S}}^+$  hermitikus mátrixokat. Ez természetesen összhangban van a fenti levezetéssel. Ilyen eljárást alkalmaz ujabban pl. Ukrainsky [90,91] a párosítás végrehajtására, mivel ez a  $\lambda=0$  esetben is használható. Ugyanakkor könnyű belátni, hogy a két egymástól függetlenül végrehajtott diagonalizálás nem biztosítja a párosítás elégséges feltételeinek teljesülését, ha a sajátértékek között egyforma is vannak, pl. ha két  $\lambda$  szimmetria-okok miatt egyforma. Ugyanis ebben az esetben a diagonalizálás során kapható unitér mátrixok nincsenek egyértelműen meghatározva [Sz. 6]. Ez a probléma nem lép fel a fent vázolt algoritmus [10] esetében, amikor az  $\underline{\underline{U}}$  unitér mátrixot a  $\underline{\underline{V}}$  mátrix felhasználásával építjük fel. Ezért javított párosító eljárás kidolgozása során én az Amos és Hall által adott algoritmust egészítettem ki úgy, hogy az zérus vagy nagyon kicsiny  $\lambda$ -értékek esetén is alkalmazható legyen. (Részletesen 1. a 2. Függelék.)

## II.6. Az EHF hullámfüggvények térbeli szimmetria-tulajdonságai.

Popov [92] valamint Gerratt [93] vizsgálták az EHF hullámfüggvények térbeli szimmetria-tulajdonságait. Bemutatták, hogy ha a molekula térbeli szimmetriával rendelkezik, akkor párosszámú elektron szingulett állapota esetén a spinprojiccionált determináns szimmetriája két esetben felelhet meg a Hamilton-operátor szimmetriájának. Az egyik esetben a projiccionálás előtt  $\alpha$  illetve  $\beta$  spinnel betöltött  $a_i$  illetve  $b_i$  pályák külön-külön a molekula teljes  $G$  szimmetriacsoportjának irreducibilis reprezentációi szerint transzformálódnak. A másik eset akkor lehetséges, ha a  $G$  csoportnak van legalább egy  $g$  "felező alcsoportja" ("halving subgroup"), vagyis olyan alcsoportja, amely éppen feleannyi elemet tartalmaz, mint a teljes  $G$  csoport. Ebben az esetben a spinprojiccionált determináns hullámfüggvény akkor is szimmetria-adaptált lesz, ha az  $a_i$  illetve  $b_i$  pályák külön-külön csak a  $g$  alcsoport irreducibilis reprezentációinak bázisfüggvényei, míg a  $G$  csoport többi művelete az  $a_i$  és  $b_i$  pályák készletét egymásba viszi át. (Az  $a_i$  és  $b_i$  pályák a  $g$  alcsoport ekvivalens irreducibilis reprezentációit kell, hogy kifeszítsék.) Az első eset nyilvánvaló következménye annak, hogy az egydetermináns hullámfüggvényt, és így ennek szingulett komponensét is, az  $\alpha$  illetve  $\beta$  spinnel betöltött pályák által kifeszített két altér egyértelműen meghatározza. A második eset is könnyen megérthető, ha figyelembe vesszük, hogy a projiccionálás előtt  $\alpha$  illetve  $\beta$  spinű pályák altereinek felcserélése a Sanibel-koefficiensek

$$c_{n-k} = (-1)^{n+S} c_k \quad (20)$$

szimmetriája [30] miatt a spinprojiccionált hullámfüggvényt legfeljebb egy fázisfaktossal változtatja meg [55]. Megjegyzendő, hogy Gorlov és Ukrainsky [90,91] Popov eredményeiből azt a hibás következtetést vonták le, hogy az EHF hullámfüggvény szükségszerűen szimmetria-adaptált és megfelel a fent vázolt két eset valamelyikének. Valójában a térbeli szimmetriával kapcsolatos "szimmetria-dilemma" az EHF esetben is felléphet (s némileg előreszaladva hozzátehetem, hogy bár igen ritkán, de néha fel is lép), hiszen a spinprojiccionált EHF módszer keretében nem vezetünk be a hullámfüggvény térbeli szimmetriájára vonatkozó explicit megszorításokat.



## II.7. Az "összetett Hamilton-operátor" módszere.

Az EHF módszer által használt hullámfüggvények előállításának és legfontosabb tulajdonságainak áttekintése után áttérek az irodalomban a variációs feladat kezelésére használt módszerek rövid ismertetésére. (Az AMO módszert történeti jelentősége és a terület fejlődésében betöltött különleges szerepe miatt már külön tárgyaltam.)

Löwdin az AMO formalizmus keretein túllépő, általános variációs probléma kezelésére sokáig az ún. "összetett Hamilton-operátor" módszert javasolta [31,84]. A  $\hat{H}$  Hamilton-operátornak az  $\hat{O}^S \Phi$  spinprojiccionált determinánsra vonatkozó mátrixeleme ugyanis felírható mint

$$\langle \hat{O}^S \Phi | \hat{H} | \hat{O}^S \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}^{S+\hat{H}\hat{O}^S} | \Phi \rangle, \quad (21)$$

vagyis olyan alakú, mint az  $\hat{O}^{S+\hat{H}\hat{O}^S}$  "összetett Hamilton-operátor" mátrixeleme az eredeti (projicionálatlan) determináns esetében. Tehát, ha az  $\langle \hat{O}^S \Phi | \hat{O}^S \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}^{S+\hat{O}^S} | \Phi \rangle$  normálást megfelelően figyelembe vesszük, a probléma úgy is megfogalmazható, mintha a Hamilton-operátor a sokelektronos tagokat is tartalmazó "összetett Hamilton-operátor" lenne, a hullámfüggvény viszont nem determinánsok összege, hanem csak egyetlen Slater-determináns<sup>§</sup>. Bár Löwdin [31] formálisan megadta a Hartree-Fock egyenletek általánosítását sokelektronos kölcsönhatásokat is tartalmazó Hamilton-operátorok esetére, ez a tárgyalásmód csak absztrakt elméleti jelentőségű maradt, mivel sem az "összetett Hamilton-operátor" n-részecske kölcsönhatásoknak megfelelő tagjait, sem a szükséges sűrűségmátrix-elemeket nem lehetett explicite felírni és kezelni. Kivételt néhány két- illetve háromelektronos rendszerre való alkalmazás jelentett, de a módszer ezekben az esetekben is súlyos konvergencia nehézségekbe ütközött [94].

## II.8. A Goddard-féle GF egyenletek.

A spinfüggvények kérdésének régóta ismert, alapvető jelentőségű megközelítése az  $S_N$  "szimmetrikus csoport" irreducibilis reprezentációjának (pl. [244]) vizsgálatán alapul. Elég itt a Kotani-Yamanuchi

<sup>§</sup> A spinprojekciós operátor hermitikus és idempotens voltát valamint a spin-mentes Hamilton-operátorral való felcserélhetőségét felhasználva a következő egyszerűsítéseket kapjuk:  $\hat{O}^{S+\hat{H}\hat{O}^S} = \hat{H}\hat{O}^S$  és  $\hat{O}^{S+\hat{O}^S} = \hat{O}^S$ .

csoport "elágazó diagramjára" és az adott  $S$ ,  $S_z$  altérben ortonormált bázist képező "genealogikus spinfüggvényeire" [245] utalni. Lényegében ez utóbbiakat vezette le újra Goddard [95-108], amikor a Young-féle ortogonális reprezentációk segítségével vizsgálta a különböző antiszimmetrikus spin-sajátfüggvényeket és a hozzájuk rendelhető variációs feladatot. Részletes egyenleteket az ún. GF hullámfüggvényre kapott [97], amely ekvivalens a spinprojiccionált DODS Slater-determinánssal az  $S=S_z$  "főesetben" [96,97,39,109,110]<sup>22</sup>. Ennek megfelelően - bár a formalizmus merőben eltérő - a "főesetben" a GF módszer teljesen ekvivalens az EHF módszerrel<sup>23</sup>. Annak ellenére, hogy Goddardnak sikerült néhány igen érdekes számítást végrehajtania [99, 100,102,104], a Goddard-féle GF egyenletekkel kapcsolatban komoly nehézségek lépnek fel. Eltekintve néhány apró, de igen zavaró pontatlanságtól (l. [Sz.6]-ban), a GF egyenleteknek az a fő hiányosságuk, hogy egy bonyolult s a gyakorlatban többnyire nem konvergáló [112] iteratív eljárás speciális esetére vannak csak megadva. (A konvergencianehézségek olyan mérvűek, hogy Gorlov és Ukrainsky a GF egyenletek használatára vonatkozó kísérleteket [113,114] feladva, ehelyett inkább az energia direkt numerikus minimalizálását alkalmazzák [90,91].) Mivel Goddard az energia stacionárius voltának feltételeit nem kapta meg explicit alakban, eredményei nem szolgálhattak a további analízis alapjául, hanem új megközelítésre volt szükség. Ezt én az általánosított Brillouin-tétel [115,116,Sz.4,6] alkalmazásában találtam meg, ami lehetővé tette az EHF egyenletek levezetését és a GF egyenletekkel kapcsolatban felmerült nehézségek elkerülését. (A disszertáció tárgyát képező EHF egyenletek nem azonosak, de a fentieknek megfelelően bizonyos értelemben ekvivalensek a GF egyenletekkel: ha sikerül előállítani a GF egyenletek megoldását, úgy azokat unitér transzformáció köti össze az EHF pályákkal. A GF és EHF egyenletek kapcsolatának részletes analízisét l. [Sz.6]-ban.)

<sup>22</sup> A többi spinfüggvény esetén a variációs feladat kezelését egészen kicsiny elektronszám esetét kivéve lehetetlenné teszi a "nemortogonalitási probléma", mivel ezekben az esetekben nem lehet a párosítási tételhez hasonló összefüggést levezetni. Ezért csak az ún. "tökéletes párosításnak" ("perfect pairing") megfelelő GF módszer egyszerűsített változata, az ún. "általánosított VB módszer" ("generalized valence-bond", GVB) terjedt némileg el [111]. Ez a módszer a (15)-nek megfelelő ortogonalitást kiegészítő megszorításként alkalmazza, s így az erős ortogonalitást alkalmazó párfüggvény-módszer egyszerűsített változatának tekinthető.

<sup>23</sup> Az EHF módszer azonban nemcsak a "főesetre" alkalmazható, hanem szésszerinti  $S, S_z$  értékpárok esetén is.

## II.9. Néhány más megközelítés.

A különböző operátorok mátrixelemeit - részben az AMO módszer keretein belül [30,50,54,55,59], részben pedig az általános spinprojiccionált DODS determináns hullámfüggvény esetére [41,117-120] - több szerző egy, a permutációk vizsgálatán alapuló módszer segítségével határozta meg. (Az eltérő formalizmus ellenére lényegében rokon Goddard eljárása [95-98] is.)

Ezek a szerzők a spinprojiccionált determináns hullámfüggvényt nem Slater-determinánsok lineárkombinációjaként írják fel, hanem külön kezelik a hullámfüggvény térbeli és spin-részét. Felhasználják az antiszimmetrizáló operátor hermitikus voltát és projekciós operátor jellegét, s az antiszimmetrizáló operátorban szereplő permutációkat csak a térbeli és csak a spin-koordinátákra ható permutációk szorzatára bontják fel. Ezután megkeresik azokat a permutációkat, amelyek esetében a térbeli integrálás nem ad zérust a (15a) ortogonalitás és a (15b) párosítás következtében. A spinfüggvények szerinti összegezés minden permutációnál valamelyik Sanibel-koefficiens eredményezi, ezért a különböző mátrixelemekben a Sanibel-koefficienseket és a térbeli integrálás során megjelenő  $\lambda$  átfedési integrálokat tartalmazó elég bonyolult mennyiségek lépnek fel. (Ezeket jelöljük a III. Fejezetben  $A_p^z$ -vel.) Így Harris [117-120] megkapta a különböző egy- és kételektronos spinmentes és spinfüggő operátorok várható értékét spinprojiccionált determináns hullámfüggvény esetére. A disszertációban leírt egyenletek levezetésénél azonban számos más mátrixelem is fellépett, ezért célszerű volt minden szükséges mennyiséget egységes módszerrel levezetni. (Kivételt képezett a spinsűrűség képlete, amelynél a Harris [117] illetve Ukrainsky [121] által adott kifejezésekből indultunk ki.) A fellépő mátrixelemek kiszámításához én a spinprojiccionált determináns Slater-determinánsok összegként való felírását<sup>III</sup> találtam alkalmasnak (3. Függelék).

Harriman és munkatársai levezették [125-128] a spinprojiccionált (és ugyyszintén a térbeli szimmetria szerint projiccionált [129]) egy-determináns hullámfüggvényhez tartozó első és másodrendű sűrűségmátrixok kifejezéseit<sup>III</sup> és megtalálták a projiccionált hullámfüggvényhez

III A fellépő determinánsok rendkívül nagy száma és a pályák közötti teljes ortogonalitás hiánya miatt ezt a megközelítést az irodalomban általában kezelhetetlennek és - akár a formalizmus elbonyolítása árán is (pl. [122-124]) - elkerülendőnek tartották.

III Később ezekben kisebb hibákat fedeztek fel, pl. [121,130,131].

rendelhető természetes pályákat. A legérdekesebb az az eredményük, hogy a spinprojiccionált determináns esetében a természetes pályák ugyanazok [126-127], mint a projiccionálatlan DODS determináns esetében [10]. A természetes pályák mindkét esetben a párosított pályák normált összegeként illetve különbségeként írhatók fel, s csak a betöltési számok változnak meg a spinprojiccionálás hatására. Harrimann és munkatársai a sűrűségmátrixokra alapított igen bonyolult direkt, a leggyorsabb ereszkedés ("steepest descent") módszerét használó energia-optimalizációs eljárást dolgoztak ki az EHF hullámfüggvények megkeresésére, és ezt alkalmazták néhány konjugált molekula és gyök  $\pi$ -elektronrendszerének vizsgálatára [132-134].

A sűrűségmátrixok vizsgálatára alapozott megközelítést dolgozott ki nemrég Mestechkin is [135-137]. Nála az elmélet központi jelentőségű elemei nem a Sanibel-koefficiensek illetve a belőlük és a  $\lambda$  átfedési integrálokból képzett mennyiségek, hanem a projiccionálatlan DODS determináns különböző multiplicitású komponenseinek súlya. Így módszere erősen elkülönül a más szerzők által alkalmazott formalizmustól. A Mestechkin által kapott formális EHF egyenleteket már a jelen disszertáció anyagának lezárása után sikerült csehszlovák kutatóknak programozható formára hozni, és segítségükkel megismételték [138] Harrimann és munkatársai számításait néhány gyök  $\pi$ -elektron-rendszerére.

Az energia direkt, a leggyorsabb ereszkedés és a konjugált gradiens módszerén alapuló minimalizálását alkalmazta nemrég néhány nagyon érdekes ab initio szintű számítás végrehajtására Rosenberg és Martino [139,140]. Munkájukban hangsúlyozzák [140], hogy az energia-gradiens zérus voltára kapott feltételük ekvivalens az általam levezetett [Sz.6] EHF (alap) egyenletekkel (l. a III. Fejezetet). Így módszerük az EHF egyenletek [Sz.6] közvetett módon való megoldását teszi lehetővé. (A IV. Fejezetben leírt, konvergens megoldási algoritmus alkalmazását lehetővé tevő módosított EHF egyenleteknek még csak a 4 elektron esetre vonatkozó speciális változatát [Sz.9] ismerték.)

Goddard módszerével sok rokonságot mutatnak azok a megközelítések, amelyek az ún. "spinmentes kvantummechanika" [141] csoportelméleti formalizmusát alkalmazzák (pl. [142-157]). Ezek közül Gallup munkáit [150-157] emelném ki, aki az EHF módszernek megfelelő variációs problémát is vizsgálta. Iteratív módszere azonban nem mentes a konvergencia nehézségektől.

## II.10. Az általánosított Brillouin-tétel.

A HF ill. UHF módszer keretein belül a jól ismert Brillouin-tételt ("az egyszeresen gerjesztett konfigurációk nem hatnak kölcsön a HF alapállapottal") általában a HF egyenletek következményeként szokták levezetni. Ugyanakkor ismeretes [158,159,Sz.1], hogy ez az eljárás meg is fordítható oly módon, hogy előbb a Brillouin-tételről bizonyítjuk, hogy egydetermináns hullámfüggvények esetén ekvivalens a variációs elvvel, majd a HF egyenleteket a Brillouin-tételből nyerjük. Más próbafüggvény-osztályok esetén a Brillouin-tétel helyére az ún. általánosított Brillouin-tétel lép (pl. [115,116,160-169,Sz.4,6])<sup>≡</sup>. Epstein monográfiájában [163] hangsúlyozza, hogy ma már általánosan elfogadott eljárás a különböző típusú próbafüggvényekhez rendelhető variációs feladatot a megfelelő általánosított Brillouin-tételre alapozva vizsgálni. (Az ennek illusztrálására általa felsorolt számos dolgozat között [Sz.5] is szerepel.)

Spinprojiccionált determináns hullámfüggvények esetén az általánosított Brillouin-tétel a következőképp fogalmazható meg: Legyen  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  olyan spinprojiccionált determináns, amelyhez stacionárius energiaérték tartozik. Ha  $\Psi_1 = \hat{O}^S \Phi_1$ , és  $\Phi_1$  bármely olyan determináns, amely a  $\Phi$  determinánsból valamelyik betöltött pályának egy tetszésszerű pályára való felcserélésével állítható elő ("egyszeresen gerjesztett konfiguráció"), úgy

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0. \quad (22)$$

Itt  $\hat{H}$  a rendszer teljes Hamilton-operátora, míg  $E$  a  $\Psi$  hullámfüggvényhez tartozó (stacionárius) energiaérték.

Mint már említettem, az általánosított Brillouin-tétel szolgált a jelen disszertációban összefoglalt munka alapjául is. Itt nem térek ki részletesebben a tétel bizonyítására, mivel a III. Fejezetben az irodalomban található bizonyításoknál általánosabb bizonyítást fogok bemutatni [Sz.4,6]. Megemlítem csupán, hogy az irodalomban található legáltalánosabb (tetszés szerinti elektronszám esetére vonatkozó) bizonyítást Kaldor adta [116]. Ő az "összetett Hamilton-operátor" módszerére alapozott olyan formális EHF egyenleteket irt fel, amelyek

≡ Néha az UHF esetben is célszerű lehet nem az eredeti, hanem az általánosított Brillouin-tételt alkalmazni [168, Sz.3].

1,2,...,N-elektronos tagokat tartalmaznak, s az általánosított Brillouin-tételt ezek következményeként kapta meg. Ezért meglepő Kaldornak az a megjegyzése [116], hogy a Li atomra végzett számítások során az általánosított Brillouin-tétel felhasználásával nyert EHF pályák nem tesznek eleget azoknak az egyenleteknek, amelyekből a tételt levezette. (Bár általános esetben nem lehet explicit megadni a Kaldor egyenleteiben szereplő többelektronos tagokat, ilyen kisszámú elektron esetében ez nyilván még lehetséges volt.) Az ellentmondást valószínűleg az magyarázza, hogy az említett egyenletek felírásánál kisebb pontatlanságok fordulnak elő, amelyek azonban - épp a levezetés formális volta miatt - Kaldornak az általánosított Brillouin-tételre kapott eredményét végül nem befolyásolják.

Itt kell megemlíteni, hogy Lefebvre és Smeyers [115], Kaldor [116,164-167] és mások (pl. [94,162,168,169]) a variációs feladat megoldását közvetlenül az általánosított Brillouin-tételre alapozott algoritmusok segítségével hajtották végre. Ezekben ismételten korrekciókat számítanak ki a pályákra (vagy egyszerre valamennyi pályára vagy az egyes pályákra külön-külön), megkívánva, hogy a tétel a korrekció első rendjében teljesüljön. Ehhez minden lépésben egy korlátozott CI feladatot hajtanak végre az "alap" és az "egyszeresen gerjesztett" konfigurációk között, és a pályákat a "gerjesztett konfigurációk" koefficiensei alapján változtatják meg. Az eljárást mindaddig folytatják, amíg az általánosított Brillouin-tétel nem teljesül a megadott konvergenciakritériumon belül.

#### II.11. Az EHF módszer egyszerűsített változatai és általánosításai.

Martino és Ladik [170-172] EHF egyenleteket vezettek le az ún. "egy  $\lambda$ " közelítés esetére, amely az AMO módszer egyparaméteres változatának felel meg. (A (15b) összefüggésben csak egyforma  $\lambda_i$  értékeket engedtek meg.) A nemdiagonális Lagrange-multiplikátorok kiküszöbölésére - Sklenar javaslata nyomán - az ugynevezett csatolási operátor ("coupling operátor") formalizmust [173,174] alkalmazták [175], a számítógépes realizáció során azonban megoldhatatlan konvergencia-nehezségekbe ütköztek [176]. Ezt követően engem kértek fel, hogy hajtsam végre az "egy  $\lambda$ " közelítésben kapható EHF egyenletek független levezetését és analizisét. Ezt kétféle módon (speciális variációk szisztema-

tikus vizsgálatával és Lagrange-multiplikátorok alkalmazásával<sup>§</sup>) is végrehajtottam [Sz. NP], s megállapítottam, hogy Martino és Ladik a Lagrange-multiplikátorok módszerét nem teljesen következetes módon alkalmazták. A közös  $\lambda$  optimális értékének biztosítására a Martino-Ladik féle [170, 172] egyenletekhez mellékfeltételként egy olyan bonyolult összefüggést kell csatolni [Sz. NP], hogy a numerikus realizáció gyakorlatilag nem keresztülvihető. Ezért Martino és Rosenberg az energia direkt minimalizálását alkalmazták [177], de az "egy  $\lambda$ " közelítés nem tette lehetővé kielégítő eredmények elérését.

Másmilyen értelemben jelent közelítést, ha a teljes (5) spin-projekciós operátor helyett annak csak egy tagját alkalmazzuk (un. "egyszerű annihilálás") [10-12, 178-181]. Ennek során a DODS hullámfüggvénynek csak az alapállapotbeli multiplicitáshoz legközelebbi, és így általában legnagyobb súlyú, nemkivént multiplicitással rendelkező komponensét annihilálják. (Ez páros elektronszám esetén triplett, páratlan elektronszám esetén kvadruplett.) Mivel így is nagyszámú determináns lineárkombinációja jelenik meg, kezdeti népszerűsége ellenére az egyszerű annihilálás módszerét az irodalomban csak ritkán és csak az UHF hullámfüggvény utólagos "javítására" alkalmazzák (pl. [181-187]). Nemrég azonban Smeyers és munkatársai a részleges annihilálásnak egy rendkívül egyszerű és szellemes változatát dolgozták ki, amelyet "half-projected HF" ("Félig projicionált HF", HPHF) módszernek nevezték el [188-191]. Ebben az esetben a variációs próbafüggvény mindössze két DODS determinánssból áll, melyek egymásból az összes  $\alpha$  és  $\beta$  spin felcserélésével állithatók elő. Kimutatták, hogy az ilyen hullámfüggvényből a Sanibel-koefficiensek (20) szimmetriatulajdonságai miatt minden második multiplicitás hiányzik. (Páros elektronszám esetén pl. megmarad a szingulett és kvintuplett stb., de hiányzik a triplett és a heptuplett stb.) A módszertől az EHF-hez közeli pályákat és energiaértékeket lehet várni [189], és önmagában is (esetleg utólagos teljes spin-projekcióval [Sz. 13]), vagy EHF számításokhoz kiindulási hullámfüggvények előállítására igen hasznos lehet.

§ Köszönettel tartozom Biczó Gézának a Lagrange-multiplikátorok korrekt alkalmazásáról folytatott számos diszkusszióért, amelyek során sikerült közösen tisztáznunk a kérdés több vonatkozását. Ezzel kapcsolatban megjegyzem, hogy - bár a disszertációban erre nem térek ki - a III. Fejezetben leírt EHF egyenleteket a Lagrange-multiplikátorok módszerével is levezettem [Sz. NP], s ebben a Biczó Gézával közösen kapott eredmények nélkülözhetetlenek voltak.



Az AMO módszerre, amely szintén az EHF módszer egyszerűsített változatának tekinthető, fentebb már részletesebben kitértem. Itt még megemlíteném, hogy ugyanakkor az EHF módszer az AMO módszer olyan általánosításának is felfogható, ahol a keverési paramétereken kívül a kiindulási pályákat is variációsán optimalizáljuk [Sz.11]. (Az optimális kiindulási pályák éppen az EHF hullámfüggvényhez tartozó természetes pályák, amelyekről fentebb már szó volt.)

Az EHF módszer általánosítására kétféle vonatkozásban is sor került, de bonyolultságuk miatt egyik sem terjedt el számottevően. Az egyik - közvetlenebb - általánosítás az általános értelemben vett projiccionált HF módszer, amelyben a spinprojekció mellett a térbeli szimmetria szerint is projekciót alkalmaznak (pl. [84,87,192-197]). Ez pl. atomok esetén az anguláris korreláció egy részének figyelembevételét teszi lehetővé. Az EHF módszer másik típusú általánosítása [103, 105,108,142,145,153,168,198-206] a multikonfigurációs SCF módszerhez áll bizonyos mértékig közel, bár ez is megmarad az "egy elektron - egy térbeli pálya" általánosított egyelektronos kép keretein belül. Ebben a megközelítésben figyelembe veszik, hogy kettőnél több elektron esetén ugyanahhoz az  $S$  és  $S_z$  értékpárhoz általában egynél több lineárisan független spinfüggvény tartozik (un. spin-degeneráció), és a hullámfüggvényt ezek lineárkombinációjaként írják fel. A variációs feladat végrehajtása során a pályákat és a különböző spinfüggvények együtthatóit szimultán kell optimalizálni. A pályák közötti ortogonalitás hiánya és a különböző spinfüggvényeknek nagyobb elektronszám esetén rohamosan növekvő száma áthághatatatlannak tűnő akadályt jelent az ilyen flexibilisebb hullámfüggvény szélesebbkörű alkalmazása előtt<sup>2</sup>. Hasonló "nemortogonalitási" probléma lép fel akkor is, ha a kiindulási hullámfüggvényt nem tiszta  $\alpha$  vagy tiszta  $\beta$  spinű, hanem általános spinfüggvényű spinpályákból építik fel, és mind az  $\hat{S}_z$ , mint az  $\hat{S}^2$  operátorok sajátértékei szerint projekciót alkalmaznak [94,207-209]. Ugyanezek az okok játszottak közre több más módszer sikertelenségében is. Ilyen volt pl. a Linnett által a Coulson-Fischer féle szemilokalizált pályák [246] általánosításaként javasolt "Non Paired Spatial Orbital" (NPSO) módszer (összefoglalását l. [30,67]-ben), amely különben a DODS elvnek egy igen érdekes és hasznos alkalmazását jelenthette volna.

<sup>2</sup> A különböző spinfüggvények "keverését" az AMO formalizmus keretein belül is vizsgálták, de ott többnyire nem bizonyult jelentősnek [30,64-67].



## II.12. Összefoglaló megjegyzések.

Mint láttuk, az EHF módszerben használt hullámfüggvények tulajdonságaival és a variációs feladat megoldására alkalmas módszerek kidolgozásával az irodalomban sokat foglalkoztak. A probléma bonyolultsága miatt majdnem minden szerző saját megközelítési móddal, saját módszerrel próbálkozott. A javasolt módszerek közül mindegyiknek vannak jelentős hiányosságai, s egyikük sem tette lehetővé az EHF probléma megnyugtató megoldását. Ez indokolta az újabb és újabb kísérleteket arra, hogy megfelelőbb, általánosan használható módszert találjanak. (Szerző reméli, hogy munkája előrehaladást tett lehetővé ebben az irányban.)

A legtöbb kutató, aki a variációs problémával foglalkozott, végzett néhány konkrét számítást az általa javasolt módszer segítségével [90,91,99,100,102,104,115,116,124, 132-134, 138,140,152,162, 164-167, 169,210-216]. Mivel a vizsgált rendszerek, az alkalmazott bázisok illetve parametrizációk általában különbözőek voltak, a kapott numerikus eredmények részletes összehasonlító elemzése nem mindig lehetséges és mindenképp igen nagy terjedelmet igényelne. Az V.Fejezetben több saját numerikus alkalmazásról számolok be, azonban a disszertáció lényegének nem a konkrét számításokat, hanem a módszer fejlesztése terén elért elméleti-módszertani eredményeimet tartom. Ezért fentebb az irodalom elméleti vonatkozásait tárgyaltam valamivel részletesebben, s az irodalomban leírt számításokkal kapcsolatban inkább csak az általánosabb érvénnyel levonható tanulságokat foglalom itt össze. Ezek összhangban vannak saját tapasztalataimmal is; megfogalmazásuk során már az utóbbiakra is támaszkodtam.

Az, hogy az EHF módszer a korrelációs energiának százalékosan mekkora részét veszi figyelembe, számottevően függ a vizsgált rendszertől [140] és esetleg az alkalmazott bázistól is. Rendkívül jó eredményeket elsősorban erősen delokalizált elektronszerkezetű rendszerek - pl. konjugált molekulák  $\pi$ -elektronjai - esetén lehetett kapni. (Alternáló szénhidrogének esetén már az egyszerűbb AMO módszer is igen jó eredményeket adott [30].)

Az ellenkező véletet a kettőnél több elektront tartalmazó szabad atomokra végzett ab initio számítások jelentik. Ezekben az esetekben az EHF módszer - bár számottevő javulást adhat pl. spinsűrűség vonatkozásában [116] - az atomi korrelációs energiának csak csekély részét veszi figyelembe [223]. Ennek oka nyilvánvalóan a spinprojiccionált

determináns hullámfüggvénynek megfelelő spincsatolási sémában keresendő: Az EHF hullámfüggvény annak felel meg, hogy először az összes  $\alpha$  spint illetve  $\beta$  spint külön-külön csatoljuk össze, majd e két alrendszer összeacsatolásával kapjuk az eredő multiplicitást [26,30]. Alternáló szénhidrogének esetén éppen ez a fajta spincsatolás bizonyult legalkalmasabbnak a  $\pi$ -elektronok "horizontális korrelációjának" [56] leírására [30,46,47,64,67]. Szabad atomok esetén azonban a viszonyok teljesen eltérőek. Pl. egy atom  $1s$  elektronjai jó közelítésben egy lezárt héjat alkotnak, vagyis spinjeik egymással csatolódnak össze egy szingulett alrendszerre. Az ilyen típusú csatolás az EHF hullámfüggvény alkalmazása esetén azon az áron érhető el, hogy a megfelelő térbeli pályák nem, vagy alig hasadnak fel. Viszont ez éppen azt jelenti, hogy a módszer nem fog számot adni a szóban forgó héjon belüli korrelációról.

Ezzel szemben egy kémiai kötés leírásánál az EHF módszerrel kapható potenciálgörbe párhuzamos a nagy CI számítással nyerhető görbével (pl. [189]). Ez azt jelenti, hogy bár az EHF módszer nem írja le az atomi korrelációt, de kvalitatíve, sőt esetleg kvantitatíve helyesen adja vissza a kötés kialakulását és disszociációját.

Külön kell kitérni a kételektronos esetre és az igen nagyszámú elektron határesetére. Kételektronos esetben az EHF módszer teljesítőképesége rendkívül jó: az adott szimmetria-specie<sup>≡</sup>nek megfelelő (pl. He esetén a radiális) korreláció 90-98 %-át lehet segítségével figyelembe venni [84,100,210-213,216]. Ha szimmetria szerinti projekciót is alkalmazunk, a teljes korrelációs energia hasonló százalékát lehet megkapni [192]. Davidson és Jones [224] valamint Bunge [225] kimutatták, hogy ennek oka az, hogy az egzakt hullámfüggvényből minden szimmetriaspeciesre nyerhető első két legnagyobb betöltési számú természetes pályára felépített teljes CI hullámfüggvény felírható egyetlen projiccionált determinánsként. A kételektronos esettel többek között Shull és Löwdin [210,211,213] valamint Coulson és munkatársai<sup>≡</sup> [217-222] is sokat foglalkoztak.

Számos szerző vizsgálta az EHF és UHF módszer viszonyát az igen nagy elektronszám ( $N \rightarrow \infty$ ) határesetére [30,50,55,71,121,130,172,226-228]. A legáltalánosabb eredményeket Ukrainsky [121] adta meg.

---

<sup>≡</sup> Ők az UHF elnevezést használják abban az értelemben, amit mi EHF-nek nevezünk.

Ö a spinprojiccionált determináns összenégiájára ( $E_{\text{proj.}}$ ) vonatkozó képletben fellépő (a III. Fejezetben  $A_b^a$ -vel jelölt) mennyiségek viszonyát analizálva kimutatta, hogy a projiccionált összenegia képlete az  $N \rightarrow \infty$  határesetben szingulett vagy más igen alacsony multiplicitás ( $S \ll N$ ) esetén a projiccionálatlan DODS determinánusra érvényes összenegia ( $E_{\text{DODS}}$ ) képletébe megy át. Ebből Ukrainsky azt a következtetést vonta le [121], hogy

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (E_{\text{proj.}} - E_{\text{DODS}}) = 0. \quad (23)$$

Ez az állítás azonban nem helyes [Sz.13], mivel nem veszi megfelelően figyelembe, hogy mindkét energiaérték divergál az  $N \rightarrow \infty$  esetben. A projiccionált esetben megjelenő, de a projiccionálatlan esetben hiányzó tagok ugyanis valóban elhanyagolhatóak a mindkét esetben fellépő (összegükben divergáló) tagok mellett, de ezek a külön-külön zérushoz tartó tagok kettős összegekben szerepelnek, vagyis számuk a végtelenhez tart. Így Ukrainsky eredményeiből a (23) egyenlőség nem következik: a projiccionált és projiccionálatlan energiák közötti különbség tarthat nem zérus konstans határértékhez, vagy akár az  $N$ -hez képest lassan (pl. logaritmikusan) divergálhat is [Sz.13]. Mint Kertész Miklóssal kimutattuk, igaz azonban Ukrainsky állítása a tényleges fizikai jelentőséggel bíró mennyiség, az egy részecskére jutó energia vonatkozásában, azaz [Sz.13]

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E_{\text{proj.}} - E_{\text{DODS}}}{N} = 0. \quad (24)$$

Ez a kapcsolat az EHF és UHF módszer között lehetővé teszi, hogy nagy elektronszámu, pl. szilárdtestfizikai, rendszerek esetén az energia jellegű mennyiségeket (valamint a spinsűrűséget [121, 226, 227]) a spinprojiccionálás explicit vizsgálata nélkül írjuk le<sup>≡</sup>. Az ezzel a kérdéssel kapcsolatos numerikus vizsgálataink [Sz.13] eredményeit az V. Fejezetben foglalom össze.

≡ Ez lehetővé teszi, hogy bizonyos értelemben "igazoljuk" az egyszerű UHF módszer szilárdtestfizikai alkalmazását. Ennek számottevő jelentősége lehet pl. az antiferromágnesség valamint egyes korrelációs effektusok leírásánál [247]: pl. a [248]-ban adott becslés szerint végtelen H-atomlánc esetén az UHF módszer a korrelációs energia kb. 1/3-át veszi figyelembe.

### III. AZ EHF MÓDSZER ALAPEGYENLETEI.

#### III.1. A feladat megfogalmazása.

Az EHF módszerrel kapcsolatos irodalmi háttér felvázolása után át-  
térek saját eredményeim ismertetésére. Ezt célszerűnek látszik azzal kez-  
deni - még ha ez óhatatlanul bizonyos ismétlésekkel is jár - , hogy  
pontosan megfogalmazom azt a variációs feladatot, melynek megoldását  
célul tűztem ki.

Az előző két fejezetben leírtaknak megfelelően az EHF módszer ese-  
tén a következő hullámfüggvény-típust alkalmazzuk variációs próbafügg-  
vényként:

$$\Psi = \hat{O}^S \Phi, \quad (25)$$

ahol  $\hat{O}^S$  a spinprojekciós operátor:

$$\hat{O}^S = \prod_{i \neq S} \frac{S^2 - l(l+1)}{S(S+1) - l(l+1)} \quad (26)$$

$\Phi$  pedig egy DODS egydetermináns hullámfüggvény, mely  $\alpha$  spinű elektronok-  
kal betöltött  $a_i$  és  $\beta$  spinű elektronokkal betöltött  $b_i$  térbeli pályákból  
épül fel. Ennek megfelelően párosszámu  $N = 2n$  elektron és  $S_z = 0$  esetén  $\Phi$  a  
következésképp írható fel:

$$\Phi = \hat{\mathcal{A}}[a_1(1)\alpha(1)b_1(2)\beta(2) \cdots a_k(2k-1)\alpha(2k-1)b_k(2k)\beta(2k) \cdots a_n(2n-1)\alpha(2n-1)b_n(2n)\beta(2n)] \quad (27)$$

Itt  $\hat{\mathcal{A}}$  az antiszimmetrizálás és normálás operátora.

Az  $\hat{O}^S$  spinprojekciós operátor annihilálja  $\Phi$  valamennyi nemkivánt  
multiplicitású komponensét, míg változatlanul hagyja a megfelelő multip-  
licitással rendelkező komponensét. Így  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  az  $\hat{S}^2$  operátor sajátfügg-  
vénye a kivánt  $S(S+1)$  sajátértékkel.  $\hat{O}^S$  rendelkezik (pl. [230]) a pro-  
jekciós operátorok ismert tulajdonságaival, vagyis idempotens és her-  
mitikus:

$$\hat{O}^S \hat{O}^S = \hat{O}^S = \hat{O}^{S\dagger}. \quad (28)$$

Ezenkívül  $\hat{O}^S$ , mivel csak a spinváltozókra hat, felcserélhető minden  
spinmentes operátorral, így a kvantumkémiában szokásos nemrelativisztikus,  
a Born-Oppenheimer közelítésben kapható

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}^N(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (29)$$

Hamilton operátorral is:

$$\hat{O}^{\text{S}} \hat{H} = \hat{H} \hat{O}^{\text{S}}. \quad (30)$$

(29)-ben  $\hat{H}^{\text{N}}$  a Hamilton-operátor egyelektronos része, s a kinetikus energia és az elektron-mag vonzás operátorait tartalmazza. (A levezetések során mindenütt atomi egységeket használók.)

Az EHF módszer keretében az a célunk, hogy a variációs elvet közvetlenül magára a spinprojiccionált hullámfüggvényre alkalmazzuk. Ennek megfelelően a megoldandó feladat az, hogy az  $a_i$  és  $b_i$  egyelektronpályákat úgy határozzuk meg, hogy a  $\Psi = \hat{O}^{\text{S}} \Phi$  spinprojiccionált sok-elektronos hullámfüggvényhez tartozó energia stacionárius (minimális) legyen.

A II. fejezetben kitértem arra, hogy a probléma kezelését az nehezíti, hogy a spinprojiccionált hullámfüggvény már nem írható fel egyetlen determinánsként, hanem csak számos determináns lineárkombinációjaként (l. a II.2. pontot és az 1. Függelékét):

$$\Psi = \hat{O}^{\text{S}} \Phi = \sum_{m=0}^n c_m T_m. \quad (31)$$

Itt a  $c_m$ -ek a Sanibel-koefficiensek [szingulett esetre pl.  $c_m = \frac{(-1)^m}{n+1} \binom{n}{m}^{-1}$ ],  $T_m$  pedig mindazon determinánsok összege, amelyek  $T_0 \equiv \Phi$ -ből  $m$  darab  $\alpha$  spinnek  $\beta$ -ra és ugyanakkor  $m$  darab  $\beta$  spinnek  $\alpha$ -ra való felcserélésével állíthatók elő.

A spinprojiccionált determinánsokra vonatkozó különböző mátrixelemek explicit alakban való megadását gyakorlatilag a párosítási tétel [10] felhasználása teszi egyáltalán lehetővé. E tétel szerint (l. a II.5. pontot ill. a 2. Függelékét) mindig elérhető, hogy az egyelektronpályák ortonormáltak és párosítottak legyenek<sup>§</sup>:

$$\langle a_i | a_j \rangle = \langle b_i | b_j \rangle = \delta_{ij} \quad (32a)$$

$$\langle a_i | b_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (32b)$$

<sup>§</sup> Hangsúlyozni szeretném, hogy az EHF esetben sem (32a), sem (32b) nem jelent megszorítást a variációs feladat szempontjából. Ugyanis a determinánsok tulajdonságaiból következik, hogy e feltételek teljesülése a sokelektronos hullámfüggvény megváltoztatása nélkül is mindig biztosítható. (Megjegyzendő, hogy ezzel a tulajdonsággal csak olyan hullámfüggvények rendelkeznek, amelyek valamely lineáris operátor alkalmazásával előállíthatók egyetlen Slater-determinánsból.)

(32b) azt mutatja, hogy - legalábbis bizonyos értelemben - az RHF módszer kétszeresen betöltött pályái helyére az EHF esetben olyan pályapárok lépnek, amelyek egymásra nem feltétlenül ortogonálisak, de az összes többi pályára igen. A (32b) feltételnek is eleget tevő pályákat néha "megfeleltetett pályáknak" (corresponding orbitals) is nevezik, én a rövidebb és szemléletesebb "párosított" kifejezést használom.

Az ebben a fejezetben leírt EHF "alapegyenletek" annak szükséges és elégséges feltételét adják meg, hogy a  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  spinprojiccionált determináns hullámfüggvény energiája stacionárius legyen. A fentieknek megfelelően az általánosság megsértése nélkül feltehetjük, hogy az egyelektron-pályák már alá voltak vetve a megfelelő transzformációknak, s így kielégítik a (32) feltételeket. Az energia stacionárius voltát kifejező EHF alapegyenletek ezért ortonormált és párosított pályákra vonatkoznak. Mint látni fogjuk a IV. fejezetben, a megoldások megkeresésére szolgáló "kiegészített" EHF egyenletek esetén a helyzet némileg bonyolultabb.

### III.2. Az általánosított Brillouin-tétel.

Mint már említettem, az EHF egyenletek levezetését az általánosított Brillouin-tétel alapján hajtottam végre. Ez a megközelítés lényegében annak az eljárásnak általánosítása volt, ahogy korábban [Sz.1] az UHF esetre előbb a közismert Brillouin-tételt bizonyítottam közvetlenül a variációs elvből kiindulva, majd ebből származtattam az UHF egyenleteket (l. a 4. Függelék).

Bár az általánosított Brillouin-tétel korábban is ismert volt (l. a II.10. pontot), e tételnek munkámban betöltött központi szerepe miatt itt célszerű bemutatni az irodalomban található levezetéseknel általánosabb bizonyítását is. Először bemutatom, hogy a tételnek teljesülnie kell arra a spinprojiccionált determinánusra, amelyhez az energia abszolút minimuma tartozik [Sz.4], majd bizonyítom, hogy az általánosított Brillouin-tétel teljesen ekvivalens az energia stacionaritását megkövetelő variációs feltétellel [Sz.4,6]. A későbbiekben jelentősége lesz annak, hogy a bizonyítás során (ellentétben pl. Kaldor levezetésével [116]) nem szükséges kikötni az egyelektron-pályákra bármiféle ortogonalitási vagy párosítási tulajdonság teljesülését.

Az általánosított Brillouin-tétel a legkisebb energiájú spinprojiccionált determináns esetére.

Legyen  $\Psi_0 = \hat{\sigma}^S \Phi_0$  a "legjobb" spinprojiccionált determináns hullámfüggvény, vagyis az, amelyhez az adott  $\hat{H}$  Hamilton-operátor esetén az energia abszolút minimuma ( $E$ ) tartozik, és legyen  $\Psi_1 = \hat{\sigma}^S \Phi_1$  bármely olyan spinprojiccionált determináns, amely  $\Psi_0$ -ból valamely  $d_i$  ( $d = a$  vagy  $b$ ) egyelektron-pályának egy tetszésszerű  $c$  pályára való felcserélésével állítható elő.

Az általánosított Brillouin-tétel szerint ebben az esetben

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} - E | \Psi_0 \rangle = 0. \quad (33)$$

Az alábbi bizonyításom lényege az, hogy a tételnek teljesülnie kell az energia abszolút minimumával rendelkező spinprojiccionált determináns hullámfüggvényre, különben konstruálható lenne egy olyan spinprojiccionált determináns, amelyhez még alacsonyabb energia tartozik.

A  $\Psi_0$  és  $\Psi_1$  hullámfüggvények általános esetben nem normáltak. Egyre való normálás után kapjuk a

$$\begin{aligned} \Psi'_0 &= \mathcal{N}_0 \Psi_0 = \mathcal{N}_0 \hat{\sigma}^S \Phi_0 \\ \Psi'_1 &= \mathcal{N}_1 \Psi_1 = \mathcal{N}_1 \hat{\sigma}^S \Phi_1 \end{aligned} \quad (34)$$

hullámfüggvényeket. (Az  $\mathcal{N}_i$ -k normálóoefficiensek.) Vezessük be az

$$S = \langle \Psi'_0 | \Psi'_1 \rangle \quad (35)$$

jelölést és képezzük  $\Psi'_0$  és  $\Psi'_1$  következő normált lineárkombinációját:

$$\Psi'_2 = \mathcal{N}_2 (\Psi'_1 - S \Psi'_0). \quad (36)$$

Könnyű belátni, hogy  $\langle \Psi'_0 | \Psi'_2 \rangle = 0$ . (34) és (35) alapján  $\Psi'_2$  írható mint

$$\Psi'_2 = \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_1 \hat{\sigma}^S \Phi_1 - \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_0 S \hat{\sigma}^S \Phi_0 = \hat{\sigma}^S (\mathcal{N}_2 \mathcal{N}_1 \Phi_1 - \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_0 S \Phi_0). \quad (37)$$

Mivel  $\Phi_0$  és  $\Phi_1$  olyan determinánsok, amelyek csak egy oszlopban különböznek, a  $\Psi'_2$  hullámfüggvény is felírható egyetlen spinprojiccionált determinánsként. ( $\Psi'_2$  abban különbözik  $\Psi_0$ -tól, hogy a  $d_i$  pálya helyén az  $\mathcal{N}_2 \mathcal{N}_1 c - \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_0 S d_i$  pálya szerepel.)

Ha figyelembe vesszük, hogy  $E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle / \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle / \langle \Psi'_0 | \Psi'_0 \rangle$ , és  $\langle \Psi'_1 | \Psi'_0 \rangle = S$ , valamint bevezetjük a  $H_{ij} = \langle \Psi'_i | \hat{H} | \Psi'_j \rangle$  jelölést, a (33) általánosított Brillouin-tétel átírható mint

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_1 | \hat{H} - E | \Psi_0 \rangle &= (N_1 N_0)^{-1} \langle \Psi_1 | \hat{H} - E | \Psi_0 \rangle = \\
 &= (N_1 N_0)^{-1} (\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_1 | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle) = \\
 &= (N_1 N_0)^{-1} \langle \Psi_1 - S \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = (N_0 N_1 N_2)^{-1} \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \\
 &= (N_0 N_1 N_2)^{-1} H_{20} = 0.
 \end{aligned} \tag{38}$$

Tehát a tétel ugy is megfogalmazható, hogy  $H_{20} = 0$ . Ennek bizonyítása indirekt uton lehetséges [Sz.4]:

Tegyük fel, hogy a tétel nem igaz, vagyis  $\Psi_0$  a "legjobb" spinprojiccionált determináns, de  $H_{20} \neq 0$ . Képezzük  $\Psi_0$  és  $\Psi_2$  következő lineárkombinációját:

$$\Psi = c_1 \Psi_0 + c_2 \Psi_2 \tag{39}$$

A  $\Psi$  hullámfüggvény,  $\Psi_2$ -hez teljesen hasonlóan, szintén felírható egyetlen spinprojiccionált determinánsként. Határozzuk meg (39)-ben a koefficienseket úgy, hogy a  $\Psi$  hullámfüggvényhez minimális energia tartozzék. A

$$\begin{vmatrix} H_{00} - \varepsilon & H_{20} \\ H_{20} & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{40}$$

szekuláris egyenlet kisebbik gyöke

$$\varepsilon = H_{00} + \frac{1}{2}(H_{00} - H_{22}) \left[ \left( 1 + 4 |H_{20}|^2 / (H_{00} - H_{22})^2 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]. \tag{41}$$

A kiindulási feltételek szerint  $\Psi_0$ -hoz az energia abszolút minimuma tartozik, s ezért  $H_{00} - H_{22} < 0$ . Ha  $H_{20} \neq 0$ , (41)-ből következik, hogy  $\varepsilon < H_{00} = E$ . Mivel  $\Psi$  szintén egy spinprojiccionált determináns, és a hozzá tartozó  $\varepsilon$  energia kisebb, mint a  $\Psi_0$ -hoz tartozó  $E$  energiaérték, feltételezésünkkel ellentétben  $\Psi_0$  nem lehet a "legjobb" ilyen típusu hullámfüggvény. Ellentmondásra jutottunk, következésképp a tétel bizonyítva van. (Ha  $H_{20} = 0$ , a szekuláris egyenlet legkisebb gyöke  $\varepsilon = E$ .)

Az általánosított Brillouin-tétel stacionárius energiájú spinprojiccionált determináns esetére.

A variációs elv szerint a keresendő  $\Psi$  hullámfüggvényhez stacionárius energia tartozik:

$$\delta \left[ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right] = 0 \tag{42}$$

(42)-ben végrehajtva a tört variálását, kapjuk



$$\frac{\langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle \langle \psi | \psi \rangle - \langle \delta\psi | \psi \rangle \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} + \text{c.c.} = 0 \quad (43)$$

Mivel  $\delta\psi$  tartalmaz egy tetszés szerint megválasztható fázisfaktort, a (43) egyenletben részletesen kiírt mennyiség és komplex konjugáltja (c.c.) külön-külön is zérussal kell egyenlő legyen. Ha figyelembe vesszük, hogy  $\langle \psi | \psi \rangle \neq 0$  és bevezetjük az  $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$  energiát, (43)-ból megkapjuk a variációs elvnek az eredeti (42)-vel ekvivalens igen hasznos következő alakját:

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad (44)$$

Ha a  $\psi$  próbafüggvényre nincs semmiféle korlátozás kikötve, úgy  $\delta\psi$  teljesen tetszőleges, és (44)-ből a variációs számítás alaplemmájának megfelelően a  $(\hat{H} - E)\psi = 0$  Schrödinger-egyenletet kapjuk vissza. Ha viszont kikötjük, hogy  $\psi$  valamely meghatározott függvényosztályhoz tartozzék, akkor csak olyan  $\delta\psi$  variációkat engedhetünk meg, amelyek előállíthatók  $\psi$ -nek az adott függvényosztályon belül való tetszőleges variációival. Így lineáris variációs probléma esetén (44) a szekuláris egyenlethez vezet, nemlineáris esetben pedig a variációs elv (44) alakjából a különböző (általánosított) Brillouin-tétel típusú összefüggéseket kaphatjuk meg.

A mi esetünkben  $\psi = \hat{\mathcal{O}}^S \Phi$  egy spinprojicionált determináns. Ahhoz, hogy az ilyen hullámfüggvényt variáljuk, az egyelektron-pályák variációját kell végrehajtanunk:

$$d_i \longrightarrow d_i + \delta d_i = d_i + \eta c_i, \quad (45)$$

ahol  $d = a$  vagy  $b$ , a  $c_i$ -k tetszésszerűen térbeli egyelektron-pályák,  $\eta$  pedig egy tetszésszerűen, komplex, zérushoz tartó variációs paraméter.  $\psi + \delta\psi$ -t megkapjuk, ha (25), (27)-be minden  $d_i$  helyére behelyettesítjük  $d_i + \delta d_i$ -t. Így  $\psi + \delta\psi$  egy olyan spinprojicionált determináns lesz, amelynek minden oszlopa két tag ( $d_i$  és  $\delta d_i = \eta c_i$ ) összege, s a determinánsok ismert tulajdonságai alapján  $2^N$  spinprojicionált determináns összegeként írható fel. Azonban a fellepő tagok többsége  $\eta$  négyzetét vagy magasabb hatványait tartalmazza, s így az  $\eta$ -ban elsőrendű tagok mellett elhagyható.  $\eta$ -t kiemelve írhatjuk

$$\psi + \delta\psi = \psi + \eta \sum_{i=1}^N \psi_i(d_i \rightarrow c_i). \quad (46)$$

Itt  $\psi_i(d_i \rightarrow c_i) = \hat{\mathcal{O}}^S \Phi_i(d_i \rightarrow c_i)$  az a spinprojicionált determináns, amely  $\psi$ -ből a  $d_i$  pályának a tetszésszerűen  $c_i$  pályára való felcserélésével állítható elő. Tehát  $\psi$  legáltalánosabb elsőrendű variációja

$$\delta \Psi = \eta \sum_{i=1}^I \Psi_i(d_i \rightarrow c_i) \quad (47)$$

Ezt behelyettesítve (44)-be, az integrálás és összegzés sorrendjét felcserélve és osztva  $\eta$ -gal ( $\eta \rightarrow 0$ , de nem egyenlő zérussal, hisz akkor  $\delta \Psi \equiv 0$  lenne) kapjuk

$$\sum_{i=1}^I \langle \Psi_i(d_i \rightarrow c_i) | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (48)$$

Mivel a  $c_i$  pályák tetszőszerintiek és egymástól függetlenek (bármely  $c_i \equiv 0$  is lehet), megállapíthatjuk, hogy a  $\Psi = \hat{\phi}^S \Phi$  spinprojeccionált determináns hullámfüggvényre a (42) variációs elv teljesülésének szükséges és elégséges feltétele az, hogy bármely  $d_i$  ( $d=a$  vagy  $b$ ) és tetszőszerintti  $c_i$  pályákra teljesüljön a

$$\langle \Psi_i(d_i \rightarrow c_i) | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (49)$$

altalanosított Brillouin-tétel. Tehát spinprojeccionált determináns hullámfüggvények esetén az altalanosított Brillouin-tétel teljesen ekvivalens a variációs elvvel [Sz.4].

### III.3. Az EHF egyenletek általános alakja.

Az EHF egyenleteket egy kaptam meg, hogy kifejtettem az általánosított Brillouin-tételt az egyelektron-pályák segítségével, és figyelembe vettem, hogy  $\Psi_i$ -ben egy tetszőszerintti pályára szerepel [Sz.5-7]. Ehhez a  $\langle \Psi_i | \Psi \rangle$  és  $\langle \Psi_i | H | \Psi \rangle$  integrálokat, valamint az  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$  energiát, vagyis spinprojeccionált determinánsok között vett különböző mátrixelemeket kellett meghatározni.

Ha  $\Psi_i = \hat{\phi}^S \Phi_i$  és  $\Psi = \hat{\phi}^S \Phi$  két spinprojeccionált determináns azonos  $S$  és  $S_z$  értékekkel, úgy a spinprojekciós operátor (28) és (30) tulajdonságait felhasználva írhatjuk

$$\langle \Psi_i | \Psi \rangle = \langle \hat{\phi}^S \Phi_i | \hat{\phi}^S \Phi \rangle = \langle \Phi_i | \hat{\phi}^S \hat{\phi}^S \Phi \rangle = \langle \Phi_i | \Phi \rangle = \sum_n c_n^m \langle \Phi_i | \Phi \rangle = \sum_n c_n^m \langle \Phi_i | \Phi \rangle \quad (50)$$

$$\langle \Psi_i | H | \Psi \rangle = \langle \hat{\phi}^S \Phi_i | H | \hat{\phi}^S \Phi \rangle = \langle \Phi_i | \hat{\phi}^S H \hat{\phi}^S \Phi \rangle = \langle \Phi_i | H | \Phi \rangle = \sum_n c_n^m \langle \Phi_i | H | \Phi \rangle = \sum_n c_n^m \langle \Phi_i | H | \Phi \rangle \quad (51)$$

A spinprojeccionált determinánsok között vett mátrixelemek kiszámításához (50) és (51) szerint tehát meg kell határozni a  $\Phi_i$  determinánsok között vett mátrixelemeket. Ezt, mint már említettem, tovább nehezíti az, hogy az így fellépő mátrixelemek többsége nem kölcsönösen ortogonális, vagyis mátrixelemet. Ezt, mint már említettem, tovább nehezíti az, illetve a különböző  $\Gamma^m$ -ekben fellépő összes determináns közötti rendkívül

pályákból felépített determinásokra vonatkozik. Ezért az EHF egyenletek levezetésénél a közismert Slater-Condon szabályokat nem lehetett alkalmazni, hanem a sokkal bonyolultabb Löwdin-féle általános képleteket [31] kellett használnom.

Sikerült megfelelő technikát kidolgoznom a levezetés során fellépő tagok rendszerezésére, a sokszáz el nem tűnő tag kiszűrésére, kiszámítására és csoportosítására. [A (32) ortogonalitás és párosítás felhasználása miatt az eltűnő tagok száma még sokkal nagyobb.] A mátrixelemek kiszámításának menetét a 3. Függelékben mutatom be röviden.<sup>¶</sup> Megemlítem, hogy a spinprojiccionált determinánsok között vett mátrixelemek levezetésére kidolgozott módszerem legmunkaigényesebb lépéseit számítógépre is beprogramoztam. E képletlevezető program alkalmazása először lehetővé tette az eredetileg kézzel levezetett EHF alapegyenletek ismételt ellenőrzését, majd számos más kifejezés levezetésénél jelentett komoly segítséget.<sup>¶¶</sup> (Az EHF egyenleteknek az 5. Függelékben röviden tárgyalt alternatív levezetése [Sz.8] is elsősorban a bonyolult kifejezések független ellenőrzését szolgálta.)

Áttérve az EHF egyenletek levezetésére, célszerű először a következő speciális esetet vizsgálni [Sz. 5,6]. Az általánosított Brillouin-tételben szereplő  $\Psi_i$  hullámfüggvény különbözzék abban a (32) feltételeknek eleget tevő pályákból felépített stacionárius energiájú  $\Psi$  hullámfüggvénytől, hogy az  $a_k$  pálya helyett  $\Psi_i$ -ben a tetszőszerinti  $c$  pálya szerepel. Ezt a  $c$  pályát vessük azonban egyelőre alá annak a megszorításnak, hogy legyen ortogonális valamennyi betöltött  $a_i$  és  $b_i$  pályára:

$$\langle c | a_i \rangle = \langle c | b_i \rangle = 0.$$

¶ A mátrixelemek kiszámítására szolgáló módszer kidolgozása alapvető feltétele volt annak, hogy a disszertációban leírt levezetéseket végre tudjam hajtani. Mégis úgy érzem, hogy helyesebb az ilyen technikai részleteket a függelékben tárgyalni.

¶¶ Az EHF egyenletek levezetéséhez szükséges munka volumenét azzal jellemezhetem, hogy pl. a (61)-(64) kifejezések eredeti levezetése több hónapos folyamatos munkát igényelt, s a részletes dokumentáció kb. 200 lapot foglal el. Ezért nincs mód arra, hogy a disszertációban leírt levezetések részleteit is bemutassam azon túlmenően, hogy a 3. Függelékben vázolom az alkalmazott elveket. Bár később a növekvő gyakorlat eredményeként a levezetéseket már gyorsabban tudtam végrehajtani, érdemes volt a különböző részletszámítások elvégzéséhez és (különösen az előjelek) ellenőrzéséhez a számítógép segítségét is igénybe vennem. Megjegyzendő azonban, hogy a disszertáció nem tartalmaz olyan képleteket, amelyeket ne ellenőriztem volna valamilyen, a számítógépes eredményektől független módon kézzel is.

Ebben az esetben, mint könnyű belátni, (50)-ből következik, hogy  $\langle \Psi_j | \Psi \rangle = 0$ , és a (33) általánosított Brillouin-tétel a következő alakra egyszerűsödik:

$$\langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi \rangle = 0. \quad (52)$$

Ha (52)-t kifejezzük az egyelektron-pályák segítségével, az eredmény egyszerű, bár hosszadalmas levezetés (v.ö. 3. Függelék) után a következő alakban írható fel [Sz. 5, 6]:

$$\int c^* [\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k] dv = 0 \quad (53)$$

A  $\hat{\mathcal{H}}^a(k)$  és  $\hat{\mathcal{H}}^b(k)$  operátorokat a következő egyenletek definiálják:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^a(k) = & A_0^1(k) \hat{H}^N + A_0^1(k) f_k^{bb} + A_1^1(k) \hat{K}_k^{bb} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{ A_0^2(j, k) (f_j^{aa} - \hat{K}_j^{aa} + f_j^{bb}) \\ & + A_1^2(j, k) [\hat{K}_j^{bb} + \lambda_j (f_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* (f_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] \} \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^b(k) = & A_1^1(k) \hat{H}^N + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{ A_1^2(j, k) (f_j^{aa} + f_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \\ & + A_2^2(j, k) [\lambda_j^* (f_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j f_j^{ba}] \} \end{aligned} \quad (55)$$

Az (54), (55)-ben szereplő általánosított Coulomb- és kicserélődési operátorok definíciója:

$$\begin{aligned} f_j^{da}(1) &= \int \frac{d_j^*(2) e_j(2)}{r_{12}} dv_2 g(1) \\ \hat{K}_j^{de}(1) &= \int \frac{d_j^*(2) g(2)}{r_{12}} dv_2 e_j(1) \end{aligned} \quad (56)$$

Itt d, e és g mindegyike a vagy b helyett áll. A  $\hat{J}$  és  $\hat{K}$  operátorok adjungáltjaira a következő összefüggések érvényesek:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j^{cd+} &= \hat{J}_j^{dc}, \\ \hat{K}_j^{cd+} &= \hat{K}_j^{dc} \end{aligned} \quad (57)$$

Az elméletben fontos szerepet játszó  $A_b^a$  mennyiségek a Sanibel-koefficiensek és a  $\lambda$  átfedési integrálok függvényei<sup>33</sup>:

$$A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = \sum_{m=b}^{n-a+b} (-1)^m c_m B_{m-b}^a(k_1, k_2, \dots, k_a) \quad (58a)$$

<sup>33</sup>

Az  $A_b^a$  koefficienseknek ezt a jelölését Biczó Géza javasolta; [Sz. 5]-ben még más jelöléseket használtam. A kétféle jelölés közötti összefüggésekről s az operátorokról [Sz. 5]-ben adott illetve az itt bemutatott alakja közötti apróbb prezentációs különbségekről l. a lábjegyzetet [Sz. 6] 590. oldalán.

ahol

$$B_r^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = \sum_{\substack{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_r \leq n \\ i_p \neq k_1, k_2, \dots, k_a \\ (p=1, 2, \dots, r)}} \prod_{c=1}^r |\lambda_{i_c}|^2 \quad (58b)$$

és  $B_0^a = 1$ . ( $A_0^a = 0$ , ha  $a > n$  vagy  $b > a$ .) A fenti definíciók alapján könnyű belátni, hogy a különböző  $A_b^a$ -kre a következő rekurziós összefüggés érvényes:

$$A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = A_{b+1}^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_{a+1}) + |\lambda_{k_{a+1}}|^2 A_{b+1}^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_{a+1}) \quad (59)$$

Mivel  $c$  egy tetszősszerű pályára, amely azonban a  $\Phi$ -ben betöltött valamennyi  $a_i$  és  $b_i$  pályára ortogonális, (53)-ból következik, hogy a szögletes zárójelben szereplő  $\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k$  függvénynek csak a betöltött pályákkal arányos komponensei lehetnek.<sup>§</sup> Ez azt jelenti, hogy a  $\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k$  függvény mint a betöltött pályák lineáarkombinációja írható fel. Így megkapjuk az EHF egyenletek általános alakját [Sz. 5,6]:

$$\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{ki}^a a_i + \varepsilon_{ki}^b b_i) \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (60)$$

Könnyű belátni, hogy (60)-ból megkapjuk a  $b_k$  pályákra vonatkozó hasonló egyenleteket, ha mindenütt felcseréljük egymással  $a$ -t és  $b$ -t valamint  $\lambda$ -t és  $\lambda^*$ -ot.

#### III.4. Az $\varepsilon$ mátrixok.

Egyelőre a (60) egyenletekben szereplő  $\varepsilon$  mátrixok teljesen definiáltak, mivel eddig csak azt a speciális esetet vizsgáltam, amikor minden  $i$ -re  $\langle c | a_i \rangle = \langle c | b_i \rangle = 0$ . Ezért a (60) egyenletek még nem adják meg valamennyi feltételét annak, hogy az energia stacionárius legyen. Ahhoz, hogy az összes ilyen feltételt megkapjuk, meg kell vizsgálni azt az esetet is, amikor a  $c$  pálya nem ortogonális a betöltött pályákra (különösen a  $b_i$ -kre) [Sz. 5,6]. Mint látni fogjuk, ennek során konkretizálódni fognak az  $\varepsilon$  mátrixok, amelyek vizsgálata nélkül az EHF egyenletek levezetése nem lenne teljes.

Tekintsük először azt az esetet, amikor a  $c$  pálya nem ortogonális valamelyik  $b_\ell$  ( $\ell \neq k$ ) pályára ( $\langle c | b_\ell \rangle \neq 0$ ), de továbbra is ortogonális a többi  $b_i$  pályára és az összes  $a_i$  pályára. Belátható, hogy  $\langle \Psi_i | \Psi \rangle = 0$  ebben az esetben is, úgyhogy most is az (52) kifejezést kell kifejteni.

§ Ha a  $c$  pálya teljesen tetszősszerű lenne (ortogonalitási megszorítások nélkül), az (53)-ban szögletes zárójelben szereplő függvény  $\equiv 0$  lenne. A  $\langle c | a_i \rangle = \langle c | b_i \rangle = 0$  megszorítások miatt azonban (53) akkor is teljesül, ha a szögletes zárójelben szereplő függvény az  $a_i$  és  $b_i$  pályák tetszőleges lineáarkombinációja.

Igen hosszadalmas levezetés után megkapjuk (53)-at azzal a különbséggel, hogy a baloldalon még egy  $\langle c|b_\ell \rangle$  -lel arányos további tag (jelöljük egyelőre  $\langle c|b_\ell \rangle Q$ -val) is szerepel.  $Q$  számos, a betöltött pályákra vonatkozó egy- és kételektronos integrál összege, explicit alakját valamivel lejjebb használok fel. Ezt a  $\langle c|b_\ell \rangle Q$  tagot összevonhatjuk az (53)-ban már szereplő integrállal, s így az

$$\int c^* [\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k + Q b_\ell] dv = 0 \quad (61)$$

kifejezést kapjuk. (61)-re hasonló megfontolásokat alkalmazhatunk, mint amelyek (53)-ról (60)-ra vezettek, azonban a jelen esetben  $c$  nem ortogonális  $b_\ell$  -re, s így a jobboldalon a  $b_\ell$ -t tartalmazó tagot el kell hagyni. Ennek megfelelően írhatjuk:

$$\hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k + Q b_\ell = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ki}^{aa} a_i + \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq \ell)}}^n \varepsilon_{ki}^{ab} b_i \quad (62)$$

Ezt a kifejezést (60)-nal összevetve látható, hogy

$$\varepsilon_{k\ell}^{ab} = -Q. \quad (63)$$

Behelyettesítve ide  $Q$  explicit alakját, megkaptam  $\varepsilon_{k\ell}^{ab}$ -t [Sz.6]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k\ell}^{ab} = & A_1^2(k, l) \lambda_l^* \langle a_l | \hat{H}^N | a_k \rangle + A_1^2(k, l) \lambda_k^* \langle b_l | \hat{H}^N | b_k \rangle \\ & + A_2^2(k, l) \lambda_k^* \lambda_l^* \langle a_l | \hat{H}^N | b_k \rangle - A_1^2(k, l) \langle b_l | \hat{H}^N | a_k \rangle \\ & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k, l)}}^n \{ A_2^3(j, k, l) [\lambda_k^* \lambda_l^* (\langle a_j a_l | a_j b_k \rangle - \langle a_j a_l | b_k a_j \rangle + \langle b_j a_l | b_j b_k \rangle \\ & - \langle a_l b_j | b_j b_k \rangle) + \lambda_k^* \lambda_l^* (\langle a_j b_l | b_j b_k \rangle - \langle b_l a_j | b_j b_k \rangle) \\ & + \lambda_k^* \lambda_l^* \lambda_j^* \langle a_l b_j | a_j b_k \rangle + \lambda_k^* \lambda_l^* (\langle b_l b_l | a_j b_k \rangle - \langle b_l b_l | b_k a_j \rangle) \\ & + \lambda_l^* \lambda_j^* (\langle a_l b_j | a_k a_j \rangle - \langle a_l b_j | a_j a_k \rangle) + \lambda_l^* \langle a_l b_j | b_j a_k \rangle \\ & - \lambda_j^* \langle a_l b_l | b_j a_k \rangle + \lambda_j^* (\langle b_l b_l | a_k a_j \rangle - \langle b_l b_l | a_j a_k \rangle) \\ & + \lambda_j^* \lambda_l^* (\langle a_l a_j | a_k b_j \rangle - \langle a_l a_j | b_j a_k \rangle)] \\ & - A_1^3(j, k, l) [\langle a_j b_l | a_j a_k \rangle + \langle b_j b_l | b_j a_k \rangle - \langle b_j b_l | a_k b_j \rangle \\ & - \langle b_l a_j | a_j a_k \rangle + \lambda_k^* (\langle b_l b_l | b_k b_j \rangle - \langle b_l b_l | b_j b_k \rangle - \langle a_l b_l | a_j b_k \rangle) \\ & + \lambda_l^* (\langle a_l a_j | a_j a_k \rangle - \langle a_l a_j | a_k a_j \rangle - \langle a_l b_j | a_k b_j \rangle) + \lambda_j^* \langle b_l a_j | b_j a_k \rangle] \\ & + A_3^3(j, k, l) [\lambda_k^* \lambda_l^* \lambda_j^* \langle b_j a_l | a_j b_k \rangle + \lambda_k^* \lambda_l^* \lambda_j^* (\langle a_j a_l | b_j b_k \rangle \\ & - \langle a_j a_l | b_k b_j \rangle)] + A_2^2(k, l) (\lambda_l^* \langle b_k a_l | a_k b_k \rangle + \lambda_k^* \langle a_l b_l | b_k a_l \rangle) \\ & - A_1^2(k, l) (\langle b_k b_l | b_k a_k \rangle - \langle b_k b_l | a_k b_k \rangle + \langle a_l b_l | a_l a_k \rangle \\ & - \langle a_l b_l | a_k a_l \rangle - \lambda_k^* \langle a_l b_l | a_l b_k \rangle - \lambda_l^* \langle a_l b_k | a_k b_k \rangle) \end{aligned} \quad (64)$$

A térbeli pályákra vonatkozó kételektronos integrálokra a

$$[d_i e_j | f_k g_l] = \iint d_i^*(1) e_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} f_k(1) g_l(2) dv_1 dv_2 \quad (65)$$

jelölést alkalmazom (d, e, f, g = a vagy b).

Az  $\varepsilon_{kk}^{ab}$ ,  $\varepsilon_{k\ell}^{aa}$  ( $\ell \neq k$ ) és  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  mátrixelemeket is teljesen hasonló módon kaphatjuk meg, ha rendre megvizsgáljuk azokat az eseteket, amikor a c pálya nem ortogonális a  $b_k$ ,  $a_\ell$  ( $\ell \neq k$ ) illetve a  $a_k$  pályák valamelyikére. Megjegyzendő, hogy a  $\langle c | b_k \rangle \neq 0$  illetve a  $\langle c | a_k \rangle \neq 0$  esetben  $\langle \Psi_1 | \Psi \rangle \neq 0$ , ezért az általánosított Brillouin-tétel teljes (33) alakját kell használni. Ennek következtében jelenik meg az E összenergia az  $\varepsilon_{kk}^{ab}$  és  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  diagonális mátrixelemekben.

Végrehajtva a vázolt, igen hosszadalmas levezetéseket, a következő eredményeket kaptam [Sz.6]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kk}^{ab} = & -A_1^1(k) \langle b_k | \hat{H}^N | a_k \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{ A_1^2(j, k) ([a_j b_k | a_k a_j] \\ & - \lambda_j^* [a_j b_k | a_k b_j] - [b_k a_j | a_k a_j] - [b_k b_j | a_k b_j] + [b_k b_j | b_j a_k]) \\ & + A_2^2(j, k) [\lambda_j ([b_j b_k | a_k a_j] - [b_j b_k | a_j a_k]) - \lambda_j^* [a_j b_k | b_j a_k]] \} \\ & + A_1^1(k) \lambda_k^* E - \lambda_k^* q_k \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kk}^{aa} = & A_0^2(k, l) \langle a_l | \hat{H}^N | a_k \rangle + A_1^2(k, l) \lambda_k^* \langle a_l | \hat{H}^N | b_k \rangle \\ & - A_1^2(k, l) \lambda_k^* \langle b_l | \hat{H}^N | b_k \rangle + A_1^2(k, l) \lambda_l \langle b_l | \hat{H}^N | a_k \rangle \\ & + A_0^2(k, l) ([a_l b_l | a_k b_k] + [a_l b_k | a_k b_k]) - A_1^2(k, l) [-[a_l b_k | b_k a_k] \\ & - [a_l b_l | b_l a_k] + \lambda_k^* ([a_l b_l | b_l b_k] - [a_l b_l | b_k b_l]) - \lambda_l ([b_k b_l | b_k a_k] \\ & - [b_k b_l | a_k b_k])] + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k, l)}}^n \{ A_0^3(j, k, l) ([a_l a_j | a_k a_j] - [a_l a_j | a_j a_k] \\ & + [a_l b_j | a_k b_j]) - A_1^3(j, k, l) [-[a_l b_j | b_j a_k] + \lambda_j ([a_l b_j | a_j a_k] \\ & - [a_l b_j | a_k a_j]) + \lambda_j^* ([a_l a_j | b_j a_k] - [a_l a_j | a_k b_j]) \\ & + \lambda_k^* ([a_l a_j | a_j b_k] + [a_l b_j | b_j b_k] - [a_l a_j | b_k a_j] - [a_l b_j | b_k b_j]) \\ & - \lambda_k^* \lambda_j ([a_l b_j | a_j b_k] - \lambda_l ([a_l b_l | a_j a_k] + [b_j b_l | b_j a_k] - [b_j b_l | a_k b_j] \\ & - [b_l a_j | a_j a_k]) - \lambda_k^* \lambda_l ([b_j b_l | b_k b_j] - [b_j b_l | b_j b_k] - [a_j b_l | a_j b_k]) \\ & - \lambda_j^* \lambda_l ([b_l a_j | b_j a_k]) + A_2^3(j, k, l) [\lambda_k^* \lambda_j^* ([a_l a_j | b_k b_j] \\ & - [a_l a_j | b_j b_k]) + \lambda_k^* \lambda_j [a_l b_j | b_k a_j] - \lambda_k^* \lambda_l [a_l a_j | a_j b_k] \\ & - \lambda_k^* \lambda_j^* \lambda_l ([a_j b_l | b_j b_k] - [b_l a_j | b_j b_k]) - \lambda_k^* \lambda_j \lambda_l ([b_j b_l | a_j b_k] \\ & - [b_j b_l | b_k a_j]) + \lambda_j^* \lambda_l [a_l b_l | b_j a_k] - \lambda_j \lambda_l ([b_j b_l | a_k a_j] \\ & - [b_j b_l | a_j a_k])] \} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{kk}^{aa} = & A_0^1(k)E - A_0^1(k)\langle b_k | \hat{H}^N | b_k \rangle - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{ A_0^2(j, k) (\langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle \\
 & + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) + A_1^2(j, k) (\lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) \\
 & + A_0^2(j, k) ([a_j b_j | a_j b_j] + [b_k a_j | b_k a_j] + [b_k b_j | b_k b_j] - [b_k b_j | b_j b_k]) \\
 & + A_1^2(j, k) ([a_j b_j | b_j a_j] + [a_j b_k | b_k a_j] + \lambda_j ([b_k b_j | b_k a_j] - [b_k b_j | a_j b_k]) \\
 & + \lambda_j^* ([b_k a_j | b_k b_j] - [a_j b_k | b_k b_j])) \} \\
 & - \sum_{\substack{j < l \\ (j, l \neq k)}} \{ A_2^2(j, k, l) [\lambda_j \lambda_l ([b_j b_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_l a_j]) \\
 & + \lambda_j^* \lambda_l^* ([a_j a_l | b_j b_l] - [a_j a_l | b_l b_j]) + A_0^2(j, k, l) ([a_j a_l | a_j a_l] \\
 & - [a_j a_l | a_l a_j] + [b_j b_l | b_j b_l] - [b_j b_l | b_l b_j]) \} \\
 & - \sum_{\substack{j, l \\ (j \neq l; j, l \neq k)}} \{ A_1^2(j, k, l) ([a_j b_j | b_j a_l] + \lambda_l^* \lambda_j [a_l b_j | a_j b_l] \\
 & + \lambda_l ([b_j b_l | b_j a_l] + [a_j b_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_l b_j] - [a_j b_l | a_l a_j]) \\
 & + \lambda_l^* ([a_j a_l | a_j b_l] + [b_j a_l | b_j b_l] - [a_l b_j | b_j b_l] - [a_l a_l | b_l a_j]) \} \\
 & + A_2^2(j, k, l) \lambda_j \lambda_l^* [b_j a_l | a_j b_l] + A_0^2(j, k, l) [a_j b_l | a_j b_l] \}
 \end{aligned} \tag{68}$$

Itt  $E$  a  $\Psi = \hat{U}^0 \Phi$  hullámfüggvényhez tartozó elektron-összenergia, melynek levezetése szintén a 3. Függelékben leírt elvek alapján történt [Sz.6]:

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{1}{A_0^0} \left\{ \sum_{j=1}^n [A_0^1(j) (\langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) \right. \\
 & + A_1^1(j) (\lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) + A_0^1(j) [a_j b_j | a_j b_j] \\
 & + A_1^1(j) [a_j b_j | b_j a_j]] + \sum_{j < k} \{ A_0^2(j, k) ([a_j a_k | a_j a_k] \\
 & - [a_j a_k | a_k a_j] + [b_j b_k | b_j b_k] - [b_j b_k | b_k b_j]) \\
 & + A_2^2(j, k) [\lambda_j^* \lambda_k^* ([a_j a_k | b_j b_k] - [a_j a_k | b_k b_j]) \\
 & + \lambda_j \lambda_k ([b_j b_k | a_j a_k] - [b_k b_j | a_j a_k])] \} \\
 & + \sum_{\substack{j, k \\ (j \neq k)}} \{ A_0^2(j, k) [a_j b_k | a_j b_k] + A_1^2(j, k) ([a_k b_j | b_j a_k] \\
 & + \lambda_k ([a_j b_k | a_j a_k] + [b_j b_k | b_j a_k] - [a_j b_k | a_k a_j] - [b_j b_k | a_k b_j]) \\
 & + \lambda_k^* ([a_j a_k | a_j b_k] + [b_j a_k | b_j b_k] - [a_k a_j | a_j b_k] - [a_k b_j | b_j b_k]) \\
 & + \lambda_k^* \lambda_j [a_k b_j | a_j b_k]] + A_2^2(j, k) \lambda_j^* \lambda_k [a_j b_k | b_j a_k] \} \}
 \end{aligned} \tag{69}$$

A (66) kifejezésben  $q_k$  a következő valós mennyiség (bevezetése a további tárgyalás szempontjából célszerű):



$$\begin{aligned}
 q_k = & \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n [A_1^2(j, k) \langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + [a_j b_j | a_j b_j]] \\
 & + A_2^2(j, k) \langle \lambda_j^* a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + \lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + [a_j b_j | b_j a_j]] \\
 & + \sum_{\substack{j < l \\ (j, l \neq k)}} \{A_1^2(j, k, l) ([a_j a_l | a_j a_l] - [a_j a_l | a_l a_j] + [b_j b_l | b_j b_l] \\
 & - [b_j b_l | b_l b_j]) + A_2^2(j, k, l) [\lambda_j \lambda_l ([b_j b_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_l a_j]) \\
 & + \lambda_j^* \lambda_l^* ([a_j a_l | b_j b_l] - [a_j a_l | b_l b_j])] \} \\
 & - \sum_{\substack{j, l \\ (j \neq l, j, l \neq k)}} \{ -A_1^2(j, k, l) [a_j b_l | a_j b_l] + A_2^2(j, k, l) [\lambda_j ([a_l b_j | a_j a_l] \\
 & + [b_j b_l | b_l a_j] - [b_j a_l | a_j a_l] - [b_j b_l | a_j b_l]) \\
 & + \lambda_j^* ([a_j b_l | b_l b_j] + [a_j a_l | a_l b_j] - [a_j a_l | b_j a_l] - [a_j b_l | b_j b_l]) \\
 & - [a_l b_j | b_j a_l] - \lambda_j \lambda_l^* [a_l b_j | a_j b_l] - A_2^2(j, k, l) \lambda_j \lambda_l^* [b_j a_l | a_j b_l] \}
 \end{aligned} \tag{70}$$

Az  $\xi^{ba}$  és  $\xi^{bb}$  mátrixok elemeire vonatkozó kifejezéseket megkaphatjuk (64), (66)-(68)-ból, ha mindenütt felcseréljük egymással a-t és b-t valamint  $\lambda$ -t és  $\lambda^*$ -ot. (A  $q_k$  mennyiség invariáns ezekre a felcserélésekre)

Valamennyi  $\langle c | b_\ell \rangle$ ,  $\langle c | b_k \rangle$ ,  $\langle c | a_\ell \rangle$  és  $\langle c | a_k \rangle$  átfedési integrál az összes D determinánsnak (1. 3. Függelék) mindig ugyanabban a sorában lép fel. Ezért a determinánsok tulajdonságaiból következik, hogy ugyanazokat a (64), (66)-(68) kifejezéseket kapjuk az  $\xi$ -okra akkor is, ha megengedjük, hogy a c pálya teljesen tetszésszerűen legyen, vagyis ha a c pálya nem ortogonális akár egyszerre az összes betöltött pályára. Tehát az  $\xi$  mátrixok különböző elemeinek külön-külön való levezetését csak kényelmi szempontok indokolták<sup>III</sup>. Következésképp a (60), (64), (66)-(68) egyenletek [ az (54)-(59), (65) és (69)-(70) definíciókkal ] együttesen ekvivalensek az általánosított Brillouin-tétellel, s így megadják annak szükséges és elégséges feltételeit, hogy az energia stacionárius legyen [12.6]. Mint már hangsúlyoztam, az EHF alapegyenletek ortonormált és párosított pályák esetére vonatkoznak, de ezeknek a feltételeknek a teljesülését mindig el lehet érni.

A (64), (66)-(68) egyenletek, illetve a belőlük a már említett felcserélések végrehajtásával kapható kifejezések közvetlen vizsgálata alapján be lehet látni, hogy bármely k és  $\ell$  esetén a következő összefüggések érvényesek

$$\xi_{\ell k}^{aa} = \xi_{k\ell}^{aa*} ; \quad \xi_{\ell k}^{bb} = \xi_{k\ell}^{bb*} \tag{71}$$

és

$$\xi_{\ell k}^{ba} = \xi_{k\ell}^{ab*} \tag{72}$$

<sup>III</sup> Az EHF egyenletek egyik ismételt, már számítógépes segítségre is támaszkodó levezetésénél már nem is éltem azzal a feltételezéssel, hogy a c pálya egyszerre csak egy betöltött pályára nem ortogonális.

vagyis az  $\xi^{aa}$  és  $\xi^{bb}$  mátrixok hermitikusak, az  $\xi^{ba}$  mátrix pedig az  $\xi^{ab}$  mátrix adjungáltja.

Ki kell térni arra, hogy valójában csak a (60) EHF egyenletek és az  $\xi^{ab}$  (valamint  $\xi^{ba}$ ) mátrixok elemeire kapott kifejezések tartalmazzanak érdemi feltételeket az energia stacionárius voltára vonatkozóan [Sz.6]. Az  $\xi^{aa}$  (és  $\xi^{bb}$ ) mátrixok elemeire kapott kifejezések tulajdonképpen már nem adnak ilyen jellegű további információt. Valóban, az  $\xi^{aa}$  mátrix elemeire vonatkozó (67), (68) kifejezéseket abból a követelményből kaptuk meg az általánosított Brillouin-tételen keresztül, hogy az összenergia legyen stacionárius az  $a_k$  pálya olyan  $\delta a_k = \eta c$  variációira, ahol  $c$  nem ortogonális  $a_\ell$ -re ( $\ell \neq k$ ) illetve  $a_k$ -ra. Egy ilyen típusú variáció mindig felírható mint  $\delta a_k = \delta a'_k + \delta a''_k = \eta(c_1 + c_2)$ , ahol  $c_1$  egy  $a_\ell$ -lel illetve  $a_k$ -val arányos, míg  $c_2$  egy minden  $a_i$ -re ortogonális pálya. Az energia elsőrendű variációja felírható mint  $\delta E = \delta E_1 + \delta E_2$ , ahol  $\delta E_1$  a  $\delta a'_k = \eta c_1$  variációnak és  $\delta E_2$  a  $\delta a''_k = \eta c_2$  variációnak felél meg. A determinánsok tulajdonságainak megfelelően a  $\delta a'_k = \eta c_1$  variáció nem változtatja meg a sokelektronos hullámfüggvényt, legfeljebb csak a normálást, következésképp  $\delta E_1 = 0$ . Tehát ha meg is engedjük, hogy  $\langle c | a_\ell \rangle \neq 0$  vagy  $\langle c | a_k \rangle \neq 0$  legyen, új feltételt az energia stacionárius voltára nem kaphatunk. (Ez a megfontolás igaz minden egydetermináns hullámfüggvényre illetve olyan hullámfüggvényre, amely egyetlen Slater-determinánsból valamely lineáris operátor alkalmazásával előállítható.)

A fentiekkel teljes összhangban van az, hogy az  $\xi^{aa}$  mátrix elemeire az általánosított Brillouin-tétel segítségével nyert (67), (68) kifejezések magukból a (60) EHF egyenletekből is megkaphatók, ha a jobboldalon előzőleg behelyettesítjük az  $\xi^{ab}$  mátrix elemeire kapott (s az energia stacionárius volta szempontjából lényeges) (64) és (66) kifejezéseket. Ehhez az egyenletet meg kell szorozni  $a_\ell^*$ -gal illetve  $a_k^*$ -gal, integrálni kell a pályák (32) ortogonalitását és párosítását figyelembe véve, majd a kapott kifejezéseket az (59) azonosság többszöri felhasználásával algebrai átalakításoknak kell alávetni.

A fenti diszkussziót összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy az  $\xi^{aa}$  és  $\xi^{bb}$  mátrixok elemeire nem szükséges megszorításokkal élni, vagyis ezek olyan meghatározatlan mennyiségekként kezelhetők, melyek értéke az egyenletekből magukból adódik. Ezt később felhasználtam az egyenletek átalakításánál.

Érdekes megjegyezni, hogy bizonyos esetekben az  $\xi^{ab}$  és  $\xi^{ba}$  mátrixok nemdiagonális elemei (eltérően a diagonális elemektől) szintén

meghatározatlan mennyiségekként kezelhetők. Ehhez egyrészt fel kell tétel-  
lezni, hogy minden  $\lambda$  különböző abszolút értékkel rendelkezik  
( $|\lambda_k| \neq |\lambda_\ell|$ ), másrészt meg kell követelni a (71) és (72) egyenlőségek  
teljesülését<sup>≡</sup>. Ebben az esetben egyszerű algebrai azonosságként kapjuk  
a következő kifejezést:

$$\varepsilon_{kl}^{ab} = (|\lambda_k|^2 - |\lambda_l|^2)^{-1} [-\lambda_l^* (\varepsilon_{kl}^{aa} + \lambda_l \varepsilon_{kl}^{ab}) + \lambda_l^* (\varepsilon_{lk}^{aa} + \lambda_k \varepsilon_{lk}^{ab})^* - \lambda_k^* (\varepsilon_{kl}^{bb} + \lambda_l^* \varepsilon_{kl}^{ba}) + \lambda_k^* (\varepsilon_{lk}^{bb} + \lambda_k^* \varepsilon_{lk}^{ba})^*] \quad (73)$$

Ha az  $a_k$ ,  $a_\ell$ ,  $b_k$  és  $b_\ell$  pályákra felírt (60) EHF egyenleteket rendre  
megszorozzuk  $a_\ell^*$ -gal,  $a_k^*$ -gal,  $b_\ell^*$ -gal illetve  $b_k^*$ -gal, integráljuk a pályák  
ortogonalitását és párosítását felhasználva, a kapott eredmények segít-  
ségével (73) átirható mint

$$\varepsilon_{kl}^{ab} = (|\lambda_k|^2 - |\lambda_l|^2)^{-1} [-\lambda_l^* \langle a_l | \hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k \rangle + \lambda_l^* \langle a_k | \hat{\mathcal{H}}^a(l) a_l + \lambda_l^* \hat{\mathcal{H}}^b(l) b_l \rangle^* - \lambda_k^* \langle b_l | \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k + \lambda_k \hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k \rangle + \lambda_k^* \langle b_k | \hat{\mathcal{H}}^b(l) b_l + \lambda_l \hat{\mathcal{H}}^a(l) a_l \rangle^*] \quad (74)$$

Az operátorok explicit alakját ide behelyettesítve, majd az (59) azonos-  
ság többszöri felhasználását igénylő hosszadalmas algebrai átalakításokat  
végrehajtva megkaptam, hogy (74) jobboldala azonos (64) jobboldalával  
[Sz.6]. Megjegyzendő, hogy az általánosított Brillouin-tétel alkalmazá-  
sánál nem kellett semmiféle feltételezéssel élni a  $\lambda$  értékekre vonatko-  
zóan, s így (64) - szemben (74)-gyel - érvényes a  $|\lambda_k| = |\lambda_\ell|$  esetben  
is.

Az  $\xi$  mátrixok elemeire több más alaku kifejezést is lehetett kapni  
[Sz.6,8,MP], ezekre azonban nem térek ki, mivel a továbbiakban nem lesz  
rájuk szükség.

Az EHF egyenleteknek s az  $\xi$  mátrixokra vonatkozó kifejezéseknek  
egy, a fenti megközelítéstől független levezetését [Sz.8] az 5. Függé-  
lékben mutatom be. Ez egyrészt lehetővé tette, hogy ismételten megbizo-  
nyosodjam a kapott kifejezések helyességéről, másrészt, hogy némileg  
új szempontból vizsgáljam az egyenletekben fellépő különböző tagok sze-  
repét.

<sup>≡</sup> Ezek az összefüggések automatikusan teljesülnek, ha az  $\xi^{ab}$  má-  
trixra kapott (64), (66) explicit kifejezéseket használjuk, vi-  
szont kiegészítő megszorításként kell őket bevezetni, ha a nemdia-  
gonális  $\xi_{kl}^{ab}$  mátrixelemeket meghatározatlan mennyiségekként tekint-  
jük.

### III.5. Az EHF egyenletek átalakítása.

Az EHF egyenleteknek az előző két pontban levezetett alakja számottevően eltér a más SCF módszerek esetén megszokottól, ezért érdemes megvizsgálni, hogy milyen más alakban írhatók még fel. Ezentúl célszerű a Dirac-féle "bra" és "ket" jelöléseket alkalmazni, amelyek segítségével a kifejezések tömörebb felírása válik lehetővé.

Vizsgáljuk meg a (60) egyenlet baloldalának második tagját és helyettesítsük be  $\lambda_k^{\pi} = \langle b_k | a_k \rangle$ -t. Írhatjuk [Sz.6]:

$$\lambda_k^{\pi} \hat{h}^b(k) |b_k\rangle = \langle b_k | a_k \rangle \hat{h}^b(k) |b_k\rangle = \hat{h}^b(k) |b_k\rangle \langle b_k | a_k \rangle, \quad (75)$$

vagyis

$$\lambda_k^{\pi} \hat{h}^b(k) |b_k\rangle = [\hat{h}^b(k) \hat{P}_k^b] |a_k\rangle. \quad (76)$$

Itt és a továbbiakban

$$\hat{P}_i^d = |d_i\rangle \langle d_i| \quad (d = a \text{ vagy } b) \quad (77)$$

a  $|d_i\rangle$  pálya által kifeszített egydimenziós altérre való projekció operátora. Ennek megfelelően

$$\hat{P}_i^d \hat{P}_i^d = \hat{P}_i^d = \hat{P}_i^{d+}. \quad (78)$$

(60) baloldalán a második tagot úgy tekintettük, hogy a  $\lambda_k^{\pi} \hat{h}^b(k)$  operátor a  $|b_k\rangle$  pályára hat; (75)-(77)-ben viszont sikerült olyan alakra hoznom, hogy a  $\hat{h}^b(k) \hat{P}_k^b$  operátor az  $|a_k\rangle$  pályára hat. Ez lehetővé teszi azt, hogy a (60) baloldalán szereplő két tagot egyetlen, az  $|a_k\rangle$  pályára ható operátorra vonjuk össze. Megjegyzendő, hogy az (57) összefüggések következtében  $\hat{h}^a(k)$  hermitikus, de sem a  $\lambda_k^{\pi} \hat{h}^b(k)$ , sem a  $\hat{h}^b(k) \hat{P}_k^b$  operátorok nem hermitikusak.

Ha tüzetesebben szemügyre vesszük az  $\underline{\xi}$  mátrixok elemeire vonatkozó (64), (66), (67) kifejezéseket, láthatjuk, hogy az  $a_k$  pálya minden egyes tagban fellép mint "ket-vektor", vagy a  $\lambda_k^{\pi} = \langle b_k | a_k \rangle$  koeficiensben, vagy a  $\hat{H}^N$ -t illetve  $r_{12}^{-1}$ -et tartalmazó egy- illetve két-elektronos integrálban. (A spinprojiccionált determinánsok közötti mátrixelemek kifejtésénél fellépő D determinánsok - 3. Függelék - strukturájából következik, hogy ennek szükségszerűen így is kell lennie.) Következésképp ezeket a kifejezéseket is hasonló átalakításoknak lehet alávetni, mint amilyeneket (75)-(77)-ben alkalmaztunk.  $\xi_{kk}^{ab} |b_k\rangle$  első tagjai ennek során épp a  $\hat{h}^b(k) \hat{P}_k^b$  operátor adjungáltját adják, ha figyelembe vesszük az általánosított Coulomb- és kicserélődési operátorokra vonatkozó (57) összefüggéseket is. Így kapjuk [Sz.6]:

$$\varepsilon_{kk}^{ab} |b_k\rangle = -\hat{p}_k^b \hat{K}^b(k)^{\dagger} |a_k\rangle - q_k \hat{p}_k^b |a_k\rangle + A_1^b(k) E \hat{p}_k^b |a_k\rangle \quad (79)$$

valamint

$$\varepsilon_{kl}^{ab} |b_l\rangle = -\hat{E}_{kl}^{ab} |a_k\rangle \quad (l \neq k) \quad (80)$$

ahol az  $\hat{F}_{k\ell}^{ab}$  operátort ( $\ell \neq k$ ) az alábbi összefüggés definiálja:

$$\begin{aligned} \hat{E}_{kl}^{ab} = & -\hat{p}_l^b \left\{ A_1^2(k, l) (\hat{p}_l^a \hat{H}^N + \hat{H}^N \hat{p}_k^b - \hat{H}^N) \right. \\ & + A_2^2(k, l) (\hat{p}_l^a \hat{H}^N \hat{p}_k^b + \hat{p}_l^a \hat{K}_k^{bb} + \hat{K}_l^{aa} \hat{p}_k^b) \\ & - A_1^2(k, l) (\hat{f}_k^{bb} - \hat{K}_k^{bb} + \hat{f}_l^{aa} - \hat{K}_l^{aa} - \hat{f}_l^{aa} \hat{p}_k^b - \hat{p}_l^a \hat{f}_k^{bb}) \\ & + \sum_{j=1}^n \{ A_2^2(j, k, l) [\hat{p}_l^a (\hat{f}_j^{aa} - \hat{K}_j^{aa} + \hat{f}_j^{bb} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \hat{p}_k^b \\ & + [\hat{K}_j^{aa} + \lambda_j^* (\hat{f}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j (\hat{f}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba})] \hat{p}_k^b \\ & + \hat{p}_l^a [\hat{K}_j^{bb} + \lambda_j (\hat{f}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* (\hat{f}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] - \lambda_j^* \hat{f}_j^{ab} - \lambda_j (\hat{f}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba})] \\ & - A_1^2(j, k, l) [\hat{f}_j^{aa} + \hat{f}_j^{bb} - \hat{K}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab} + (\hat{K}_j^{bb} - \hat{f}_j^{bb} - \hat{f}_j^{aa}) \hat{p}_k^b \\ & \left. + \hat{p}_l^a (\hat{K}_j^{aa} - \hat{f}_j^{aa} - \hat{f}_j^{bb})] + A_2^2(j, k, l) \hat{p}_l^a [\lambda_j \hat{f}_j^{ba} + \lambda_j^* (\hat{f}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] \hat{p}_k^b \right\} \end{aligned} \quad (81)$$

Ezt az operátort a gyakorlatban jobban kezelhető, de teljesen ekvivalens

$$\begin{aligned} \hat{E}_{kl}^{ab} = & -|b_l\rangle \langle a_l| \lambda_l^* \left[ A_1^2(i, k) \hat{H}^N + A_2^2(i, k) \hat{K}_k^{bb} + A_1^2(i, k) \hat{f}_k^{bb} \right. \\ & + \sum_{j=1}^n \{ A_2^2(i, j, k) [\lambda_j (\hat{f}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* (\hat{f}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] \\ & - A_1^2(i, j, k) (\hat{K}_j^{aa} - \hat{f}_j^{aa} - \hat{f}_j^{bb}) \} \Big] \\ & - \hat{p}_l^b \left[ -A_1^2(i, k) (\hat{H}^N + \hat{f}_k^{bb} - \hat{K}_k^{bb} + \hat{f}_l^{aa} - \hat{K}_l^{aa}) \right. \\ & + \sum_{j=1}^n \{ A_2^2(i, j, k) [\lambda_j (\hat{K}_j^{ba} - \hat{f}_j^{ba}) - \lambda_j^* \hat{f}_j^{ab}] \\ & \left. \left. - A_1^2(i, j, k) (\hat{f}_j^{aa} + \hat{f}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) \right] \right] - p_{kl}^{ab} |b_l\rangle \langle b_k| \end{aligned} \quad (82)$$

alakban<sup>==</sup> is fel lehet írni [Sz.10]. Itt a  $p_{k\ell}^{ab}$  koefфициensek definíciója [Sz.6,10]<sup>==</sup>

$$\begin{aligned} p_{kl}^{ab} = & A_1^2(k, l) \langle b_l | \hat{H}^N | b_k \rangle + A_2^2(k, l) \lambda_l^* \langle a_l | \hat{H}^N | b_k \rangle \\ & + A_2^2(k, l) [a_l b_l | b_k a_l] + A_1^2(k, l) [a_l b_l | a_l b_k] \\ & + \sum_{j=1}^n \{ A_2^2(j, k, l) [\lambda_l^* ([a_j a_l | a_j b_k] - [a_j a_l | b_k a_j] + [b_j a_l | b_j b_k] \\ & - [a_l b_j | b_j b_k]) + [b_l a_j | a_j b_k] + \lambda_j^* ([a_j b_l | b_j b_k] - [b_l a_j | b_j b_k]) \\ & + \lambda_l^* \lambda_j [a_l b_j | a_j b_k] + \lambda_j ([b_j b_l | a_j b_k] - [b_j b_l | b_k a_j]) \} + A_2^2(j, k, l) \\ & \times [\lambda_l^* \lambda_j [b_j a_l | a_j b_k] + \lambda_l^* \lambda_j^* ([a_j a_l | b_j b_k] - [a_j a_l | b_k b_j])] \\ & - A_1^2(j, k, l) ([b_j b_l | b_k b_j] - [b_j b_l | b_j b_k] - [a_j b_l | a_j b_k]) \} \end{aligned} \quad (83)$$

<sup>==</sup> (82)-ben az  $\ell$  index helyett  $i$  szerepel.

<sup>==</sup> [Sz.6]-ban az LCAO esetre vonatkozó egyenletekben szerepeltek az  $\hat{E}_{k\ell}^{ab}$ -nek megfelelő tagok a (82)-vel rokon alakban.

Ha az  $\underline{\xi}^{ab}$  mátrix elemeit tartalmazó tagokat (79) és (80) szerint átalakítjuk s a baloldalra átvisszújuk, majd az  $|a_k\rangle$  pályára ható különböző operátorokat egyetlen operátorra vonjuk össze, megkapjuk az EHF "alapegyenletek" következő (talán legkényelmesebb) alakját [Sz.6]:

$$\hat{F}^a(k) |a_k\rangle = \sum_{l=1}^n \xi_{kl}^{aa} |a_l\rangle \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (84)$$

Itt az  $\hat{F}^a(k)$  operátor definíciója

$$\hat{F}^a(k) = \hat{\mathcal{L}}^a(k) + \hat{A}^b(k) \hat{P}_k^b + \hat{P}_k^b \hat{A}^b(k)^\dagger + [q_k - A_1^1(k)E] \hat{P}_k^b + \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^n \hat{E}_{kl}^{ab} \quad (85)$$

A (85)-ben szereplő különböző mennyiségeket és operátorokat az (54)-(58), (65), (69), (70), (77), (81)-(83) egyenletek definiálják. (84)-re is változatlanul érvényes, hogy az  $\underline{\xi}^{aa}$  mátrix elemei meghatározatlan mennyiségeknek tekinthetők. Az ebben a fejezetben tárgyalt egyenletekre is vonatkozik az, hogy a  $|b\rangle$  pályákra vonatkozó egyenletek az  $|a\rangle$  pályákra felírt alakból úgy kaphatók meg, ha mindenütt felcseréljük egymással a-t és b-t valamint  $\lambda$ -t és  $\lambda^*$ -ot.

A (85)-ben definiált  $\hat{F}^a(k)$  operátor nem hermitikus, ugyanis az  $\hat{E}_{kl}^{ab}$  operátorok nem azok. (A többi tag hermitikus, illetve adjungáltjával együtt szerepel.) A (81) vagy (82) egyenletek vizsgálata azonban azt mutatja, hogy az  $\hat{E}_{kl}^{ab}$  operátor adjungáltjára a pályák (32b) párosítása következtében igaz [Sz.6], hogy

$$\hat{E}_{kl}^{ab+} |a_k\rangle = 0. \quad (86)$$

Ez azt jelenti, hogy a (84) EHF egyenletek érvényesek maradnak, ha az  $\hat{F}^a(k)$  operátort felcseréljük az

$$\hat{F}^a(k)' = \hat{F}^a(k) + \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^n \hat{E}_{kl}^{ab+} \quad (87)$$

hermitikus operátorral, s az  $\underline{\xi}^{aa}$  mátrix elemei sem változnak. (Megjegyzendő, hogy a IV. Fejezetben tárgyalt "kiegészített" EHF egyenletekben [Sz.10] az  $\hat{E}_{kl}^{ab+}$  operátorok nem ilyen mesterséges hozzáadás eredményeként fognak megjelenni.)

Több, formailag különböző de valószínűleg ekvivalens lehetőség van arra, hogy az EHF egyenleteket (pszeudó) sajátérték-probléma alakjában írjuk fel. Az egyik megközelítés során abból indulunk ki, hogy az  $\xi_{kl}^{aa}$  mátrixelemekre vonatkozó (67) képlet alapján a (84) egyenlet jobboldalán szereplő nem-diagonális ( $l \neq k$ )  $\xi_{kl}^{aa} |a_l\rangle$  tagokat is hasonló átalakításoknak lehet

alávetni, mint amilyenek az  $\xi_{kl}^{ab} |b_l\rangle$  tagok esetén az  $\hat{E}_{kl}^{ab}$  operátorok megjelenését eredményezték. Így kaphatjuk [Sz.6]:

$$\hat{E}_{kl}^{aa} |a_l\rangle = -\hat{E}_{kl}^{aa} |a_k\rangle \quad (l \neq k), \quad (88)$$

ahol

$$\begin{aligned} \hat{E}_{kl}^{aa} = & \hat{P}_l \left\{ -A_0^2(k, l) \hat{H}^N - A_1^2(k, l) (\hat{H}^N \hat{P}_k^b - \hat{P}_l \hat{H}^N \hat{P}_k^b + \hat{P}_l \hat{H}^N) \right. \\ & - A_0^2(k, l) (f_l^{bb} + f_k^{bb}) - A_1^2(k, l) [\hat{K}_k^{bb} + \hat{K}_l^{bb} \\ & + (f_l^{bb} - \hat{K}_l^{bb}) \hat{P}_k^b + \hat{P}_l (f_k^{bb} - \hat{K}_k^{bb})] \\ & - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k, l)}}^n [A_0^3(j, k, l) (f_j^{aa} + f_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa}) - A_1^3(j, k, l) [-\hat{K}_j^{bb} + \lambda_j (\hat{K}_j^{ba} - f_j^{ba}) \\ & + \lambda_j^* (\hat{K}_j^{ab} - f_j^{ab}) + (\hat{K}_j^{aa} + \hat{K}_j^{bb} - f_j^{aa} - f_j^{bb} - \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \hat{P}_k^b \\ & - \hat{P}_l (f_j^{aa} + f_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) + \hat{P}_l (f_j^{aa} + f_j^{bb} - \hat{K}_j^{bb}) \hat{P}_k^b] \\ & + A_2^3(j, k, l) \{ [\lambda_j^* (f_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j f_j^{ba}] \hat{P}_k^b - \hat{P}_l [\hat{K}_j^{aa} + \lambda_j^* (f_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) \\ & + \lambda_j (f_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba})] \hat{P}_k^b + \hat{P}_l [\lambda_j^* f_j^{ab} + \lambda_j (f_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba})] \} \} \end{aligned} \quad (89)$$

Ha ezeket a tagokat is a baloldalra rendezzük és összevonjuk a többi operátorral, a

$$\begin{aligned} \hat{G}^a(k) |a_k\rangle \equiv & \left\{ \hat{\mathcal{H}}^a(k) + \hat{H}^b(k) \hat{P}_k^b + \hat{P}_k^b \hat{\mathcal{H}}^b(k)^\dagger + [q_k - A_1^1(k) E] \hat{P}_k^b \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^n [\hat{E}_{kl}^{ab} + \hat{E}_{kl}^{aa}] \right\} |a_k\rangle = \varepsilon_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (90)$$

sajátérték-egyenlethez jutunk.

A  $\hat{G}^a(k)$  operátor szintén nem hermitikus. A pályák ortonormált voltából azonban következik a (86)-hoz hasonló

$$\hat{E}_{kl}^{aa*} |a_k\rangle = 0 \quad (91)$$

összefüggés. (86) és (91) alapján a  $\hat{G}^a(k)$  operátorhoz hozzáadhatjuk a

$$\sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^n \left( \hat{E}_{kl}^{ab*} + \hat{E}_{kl}^{aa*} \right) \text{ operátorokat, ami által az EHF egyenletek egy}$$

hermitikus operátor sajátérték-egyenlete alakjában írhatók fel [Sz.6]:

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{\mathcal{H}}^a(k) + \hat{H}^b(k) \hat{P}_k^b + \hat{P}_k^b \hat{\mathcal{H}}^b(k)^\dagger + [q_k - A_1^1(k) E] \hat{P}_k^b \right. \\ \left. + \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^n [\hat{E}_{kl}^{ab} + \hat{E}_{kl}^{aa} + \hat{E}_{kl}^{ab*} + \hat{E}_{kl}^{aa*}] \right\} |a_k\rangle = \varepsilon_{kk}^{aa} |a_k\rangle \end{aligned} \quad (92)$$

A sajátérték-egyenlet alakjára való transzformálást a következő módon is végrehajthatjuk: Az  $\xi_{kl}^{aa}$  mátrix nemdiagonális elemeit

kifejezhetjük a (84) egyenletből, ha balról  $\langle a_j |$ -vel szorzunk s figyelembe vesszük a pályák ortonormált voltát:

$$\langle a_j | \hat{F}^a(k) a_k \rangle = \sum_{\ell=1}^n \xi_{k\ell}^{aa} \langle a_j | a_\ell \rangle = \xi_{kj}^{aa} \quad (93)$$

(84)-ben az  $\xi_{\ell\ell}^{aa}$  mátrix nemdiagonális elemeit tartalmazó tagokat átviesszük a baloldalra:

$$\hat{F}^a(k) |a_k\rangle - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n |a_\ell\rangle \xi_{k\ell}^{aa} = \xi_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (94)$$

majd (93) alapján átalakítjuk. Így kapjuk:

$$\hat{F}^a(k) |a_k\rangle - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n |a_\ell\rangle \langle a_\ell | \hat{F}^a(k) a_k \rangle = \xi_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (95)$$

azaz

$$\left( 1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_\ell^a \right) \hat{F}^a(k) |a_k\rangle = \xi_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (96)$$

Az egyenleteknek ez az alakja (90)-nel ekvivalens. Ugyanis (90)-ben az  $\hat{E}_{k\ell}^{aa}$  operátorokat az  $\xi_{k\ell}^{aa}$ -re vonatkozó (67) összefüggés alapján kaptuk. Ez viszont - mint már többször említettem - ekvivalens azzal a kifejezéssel, amit magukból az egyenletekből is megkaphatunk, ha az  $\xi_{\ell\ell}^{aa}$  mátrix elemeit meghatározatlan mennyiségeknek tekintjük. A (93)-(96) átalakítások során pedig épp ezt használtuk ki.

A (96) baloldalán szereplő operátort könnyen hermitizálhatjuk a következő két nyilvánvaló összefüggés felhasználásával. Egyrészt (86) miatt

$$\hat{F}^a(k) |a_k\rangle = \hat{F}^a(k)' |a_k\rangle \quad (97)$$

s így (96)-ban is felcserélhetjük az  $\hat{F}^a(k)$  operátort a (87)-ben definiált hermitikus  $\hat{F}^a(k)'$  operátorral:

$$\left( 1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_\ell^a \right) \hat{F}^a(k)' |a_k\rangle = \xi_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (98)$$

Másrészt - mint arra Kuprievich egy másik probléma (1. [Sz.2]) kapcsán rámutatott [249] - a pályák ortonormált voltából következik az

$$\left( 1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_\ell^a \right) |a_k\rangle = |a_k\rangle \quad (99)$$

nyilvánvaló összefüggés, s ez lehetővé teszi, hogy a (98)-ban szereplő



operátort egy további  $\left(1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_{\ell}^a\right)$  operátor beszúrásával hermiti-

kussá tesszük:

$$\left(1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_{\ell}^a\right) \hat{F}^a(k) \left(1 - \sum_{\substack{\ell=1 \\ (\ell \neq k)}}^n \hat{P}_{\ell}^a\right) |a_k\rangle = \varepsilon_{kk}^{aa} |a_k\rangle \quad (100)$$

Az  $|a_k\rangle$  pályára vonatkozó EHF egyenleteknek általában egynél több megoldása lehet. Érdekes ezért megjegyezni, hogy a legalacsonyabb sok-elektronos összenergia ahhoz a megoldáshoz tartozik, amelyre  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  értéke a legalacsonyabb [Sz.6]. Ezt a következő megfontolás alapján lehet belátni: A (68) egyenlet szerint  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  két mennyiség összege. Az egyik épp az E összenergia, amely egy az  $|a_k\rangle$  pályától független pozitív együtt-hatóval van megszorozva. A másik mennyiség nagyszámu integrál összege, és szintén független az  $|a_k\rangle$  pályától. [(68)-ban minden  $A_b^a$  koeficiens tartalmazza a k indexet. Az (58) definíciók szerint viszont ez éppen azt jelenti, hogy az összegek képzésénél  $\lambda_k$ -t kihagyjuk, s így az  $A_b^a$ -k csak a többi  $\lambda$  függvényei lesznek.] Ennek megfelelően minél alacsonyabb  $\varepsilon_{kk}^{aa}$ , annál alacsonyabb E is <sup>¶</sup>.

A fenti EHF egyenletek "k-függőek" azaz a különböző  $|a_k\rangle$  pályák esetén eltérnek egymástól az egyenletekben szereplő operátorok. Az operátorok bonyolultsága, így többek között az  $A_b^a$  koeficiensnek "k-függése" miatt az EHF esetben nem olyan egyszerű kiküszöbölni az egyenletek "k-függését", mint az RHF vagy UHF esetben. (Ott csak az ún. "öntaszításnak" megfelelő  $\hat{J}_k - \hat{K}_k$  tagot kellett a Fock-operátorhoz hozzáadni.) Az elmélet szempontjából ezért érdekes az, hogy az EHF egyenleteket is át lehet alakítani - legalábbis formálisan - olyan sajátérték-egyenletté, amelyben az összes  $|a_i\rangle$  (vagy az összes  $|b_i\rangle$ ) pálya egy közös, k-tól független operátor sajátvektora. Ez a lehetőség a következőn alapul. A (90) egyenletekben csak a  $\hat{G}^a(k)|a_k\rangle$  kifejezések fordulnak elő, de a  $\hat{G}^a(k)|a_j\rangle$  kifejezések ( $j \neq k$ ) nem. (Ez utóbbi kifejezésekre nem kaptunk feltételeket az energia stacionárius volta alapján.) Következésképp - mint azt fentebb fel is használtam - minden egyes (90) egyenletben felcserélhetjük  $\hat{G}^a(k)$ -t bármely olyan  $\hat{G}^{a'}$  operátorral, amelyre teljesül, hogy  $\hat{G}^{a'}|a_k\rangle = \hat{G}^a(k)|a_k\rangle$ , még akkor is, ha  $j \neq k$

¶ Ennél a fejtegetésnél természetesen figyelmen kívül hagytam azt, hogy másik  $|a_k\rangle$  megoldás választása esetén az SCF esetben meg kell változzék a többi pálya is. Mindazonáltal ez az érvelés megmutatta azt, hogy a szokásos HF esethez hasonlóan alapállapotok vizsgálatánál az EHF esetben is mindig a legalacsonyabb sajátértékhez tartozó pályákat kell választani.

esetén  $\hat{G}^{a'} |a_j\rangle \neq \hat{G}^a(k) |a_j\rangle$ . Megválaszthatjuk a  $\hat{G}^{a'}$  operátort úgy, hogy a  $\hat{G}^{a'} |a_k\rangle = \hat{G}^a(k) |a_k\rangle$  egyenlőség minden  $k$ -ra egyszerre teljesüljön. Ebben az esetben az összes  $|a_k\rangle$  pálya a közös  $\hat{G}^{a'}$  operátor sajátvektora lesz, s a sajátértékek változatlanul  $\varepsilon_{kk}^{aa}$ -val lesznek egyenlőek. Mivel ezek a követelmények a  $\hat{G}^{a'}$  operátort csak a betöltött pályák alterében határozzák meg, de nem ezen az altéren kívül, végtelenül sokféle, a feltételeknek eleget tevő, de egymástól különböző  $\hat{G}^{a'}$  operátor választható.

Válasszuk a betöltött  $|a_k\rangle$  pályákat az általuk kifeszített altér bázisfüggvényeinek. Ebben az esetben a  $\hat{G}^{a'} |a_k\rangle = \varepsilon_{kk}^{aa} |a_k\rangle$  sajátérték-egyenletből és a pályák ortonormált voltából következik, hogy a  $\hat{G}^{a'}$  operátor diagonális ebben az altérben, s a diagonális elemek a valós  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  mennyiségek. Következésképp a  $\hat{G}^{a'}$  operátor hermitikus a betöltött pályák alterében. A sajátérték-egyenletből következik az is, hogy a  $\hat{G}^{a'}$  operátor blokk-diagonális, vagyis a betöltött pályák illetve a betöltött pályákra ortogonális üres pályák között vett mátrixelemei zérussal egyenlőek. A  $\hat{G}^{a'}$  operátor a betöltetlen pályák alterében tetszésszerűen, ennek megfelelően megválasztható hermitikusnak, de nem szükségszerűen az<sup>§</sup>.

Az alábbiakban az ilyen  $\hat{G}^{a'}$  operátor megkonstruálásának csak egy nagyon egyszerű esetét mutatom be. Ez az ún. "csatolási operátor" formalizmuson [173,174] alapul, melyet az EHF esetre Ladik tanácsára alkalmaztam.

Induljunk ki a (96) egyenletekből, szorozzuk meg a jobb és baloldalt az

$$\langle a_k | a_j \rangle = \delta_{kj} \quad (101)$$

egyenlet megfelelő oldalával és összegezzünk  $k$  szerint. (A csatolási operátor formalizmusnak ezt az egyszerű bevezetését eredetileg Sklenar [250] javasolta.) Ekkor kapjuk

$$\hat{R}^a |a_j\rangle = \varepsilon_{jj}^{aa} |a_j\rangle \quad (102)$$

§ A fent leírttal rokon az a megközelítés, amikor a (84) egyenletekben szereplő  $\hat{F}^a(k)$  operátorokat helyettesítjük egy közös,  $k$ -tól független operátorral. Az  $\varepsilon^{aa}$  mátrix hermitikus voltából következik az, hogy ez az operátor is megválasztható hermitikusnak, s (84)-ből, hogy szintén blokk-diagonális lesz. Következésképp kiválaszthatjuk ennek az operátornak  $n$  sajátértékét úgy, hogy ugyanazt az altér fesszítsek ki, mint a betöltött  $|a_i\rangle$  pályák. Erről az eljárásról és a Goddard-féle GF egyenletekkel való kapcsolatáról részletesebben 1. [Sz.6]-ban.

ahol

$$\hat{R}^a = \sum_{k=1}^n \left( 1 - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n \hat{P}_i^a \right) \hat{F}^a(k) \hat{P}_k^a \quad (103)$$

A  $\hat{G}^{a*} = \hat{R}^a$  operátor minden  $|a_j\rangle$ -re közös, s mint könnyű belátni, minden  $j=1,2,\dots,n$  esetén rendelkezik a megkivánt  $\hat{R}^a|a_j\rangle = \hat{G}^a(j)|a_j\rangle$  tulajdonsággal. Minden, a betöltött  $|a_j\rangle$  pályákra ortogonális üres pályát az  $\hat{R}^a$  operátor sajátfüggvénye zérus sajátértékkel. Érdekes megjegyezni, hogy - mint azt sikerült bizonyítanom - ha az  $\hat{R}^a$  operátort nem a konvergált pályákból építjük fel, hanem mondjuk az  $i$ -edik iteráció során nyert  $|a_j^{[i]}\rangle$  pályákból, a (102) egyenletnek akkor is csak  $n$  darab olyan  $|a_j^{[i+1]}\rangle$  megoldása van, amelyhez nem zérus sajátérték tartozik. Ezeket a pályákat sikerült analitikusan is megadnom, vagyis megkeresésükhöz nincs szükség a sajátérték-probléma numerikus megoldására:

$$|a_j^{[i+1]}\rangle = |a_j^{[i]}\rangle + \frac{1}{\langle a_j^{[i]} | \hat{F}^a(j) | a_j^{[i]} \rangle} \left( 1 - \sum_{i=1}^n \hat{P}_i^a \right) \hat{F}^a(j) |a_j^{[i]}\rangle \quad (104)$$

A sajátértékek  $\varepsilon_{jj}^{aa[i+1]} = \langle a_j^{[i]} | \hat{F}^a(j) | a_j^{[i]} \rangle$ -vel lesznek egyenlők<sup>III</sup>.

A konvergencia elérése előtt a (104) pályák nem normáltak és - mivel  $\hat{R}^a$  nem hermitikus - nem szükségszerűen ortogonálisak egymásra, úgyhogy a pályákat az újabb iteráció előtt ortonormálni és párosítani kell.

A (102)-(104) egyenletekkel és hermitizált változatukkal [Sz.6]-ban részletesebben is foglalkoztam. Itt most nem térnék ki további tárgyalásukra, mivel ezektől az egyenletektől nem voltak jó konvergencia-tulajdonságok várhatók, s ezért gyakorlati alkalmazásukra nem is került sor. (Még a (100) egyenletekre alapozott egyszerű iteratív séma sem bizonyult konvergensnek. Egy szükségszerűen konvergens megoldási algoritmus kidolgozásával és a megfelelő "kiegészített" EHF egyenletekkel kapcsolatos eredményeimet a IV. Fejezet tartalmazza.)

A gyakorlatban a különböző SCF típusú egyenletek molekulákra csak az LCAO közelítés keretein belül alkalmazhatók. [Sz.3]-ban elemeztem azt a kérdést, hogy ha az adott típusú próbafüggvényre a variációs elv megfogalmazható a megfelelő (általánosított) Brillouin-tétel alakjában, akkor ez felhasználható az SCF egyenletek LCAO alakjának levezetésére is. Ez azt jelenti, hogy nincs szükség sem arra, hogy explicite vizsgáljuk

<sup>III</sup> Ezekben a képletekben az  $\hat{F}^a(k)$ -t definiáló kifejezések behelyettesítésénél a  $\hat{P}_{ij}^{a*} = \lambda_i \delta_{ij} |a_i\rangle \langle b_j|$  összefüggés számottevő egyszerűsítéseket tesz lehetővé.

az összenergia-kifejezés LCAO alakjának variálását - mint azt Roothaan tette [251] klasszikus dolgozatában - , sem pedig arra, hogy a teljes függvényrendszert alkotó végtelen bázis esetére nyerhető végtelen egyenletrendszert merőben formális módon csonkítsuk végesre. Így a mi esetünkben az általánosított Brillouin-tétel megadja az energia stacionárius voltának feltételeit arra az esetre is, ha valamennyi  $a_i$  és  $b_j$  pályára és variációikra (vagyis a  $c$  pályákra) kikötjük, hogy ugyanazoknak a fixált  $\chi_i$  ( $i=1,2,\dots,m$ ) bázisfüggvényeknek lineárkombinációi legyenek. Az EHF egyenletek LCAO alakját megkapjuk, ha kifejtjük az általánosított Brillouin-tételt a  $c=\chi_i$  ( $i=1,2,\dots,m$ ) esetre. Ebből a szempontból lényeges az a már fent említett tény, hogy az  $\underline{\epsilon}$  mátrixok elemeire ugyanazokat a kifejezéseket kapjuk, ha a  $c$  pálya egyszerre nem csak egy betöltött pályára nem ortogonális, valamint az, hogy az  $\underline{\epsilon}^{aa}$  és  $\underline{\epsilon}^{bb}$  mátrixok elemei meghatározatlan mennyiségeknek tekinthetők. Könnyű belátni, hogy ez a levezetés ugyanarra az eredményre vezet, mint az, amit formálisan úgy kaphatunk meg, hogy a végső EHF egyenleteket megszorozzuk  $\chi_i^*$ -gal és integrálunk. Ennek megfelelően az LCAO formalizmus bevezetése nem vetett fel különösebb problémákat, s ezért nincs szükség arra, hogy analizisére itt részletesebben kitérjek. A (84) EHF alapegyenletek LCAO alakját explicite megadtam [Sz.6]-ban. Itt csupán azt érdemes talán még megemlíteni, hogy a  $\hat{H}^N$ ,  $\hat{J}_j^{cd}$ ,  $\hat{K}_j^{cd}$  operátoroknak közvetlenül egy-egy mátrix feleltethető meg, viszont általános (nem ortonormált) bázis esetén ez nem érvényes a  $\hat{P}_i^d$  projekciós operátorokra. A projekciós operátorok, és általában az egyenletekben explicite szereplő bra- és ket-vektorok esetén ugyanis külön figyelmet kell fordítani arra, hogy a kifejezésekben mely esetekben lép fel, s melyek nem lép fel a bázisfüggvények átfedési integráljaiból képzett  $\underline{S}$  mátrix is.

### III.6. EHF egyenletek páratlanszámú elektron esetén.

Páratlanszámú ( $N=2n+1$ ) elektron és  $S_z = \frac{1}{2}$  esetén a variációs próbafüggvény alakja

$$\Psi = \hat{O}^S \mathcal{A}[a_1(1)\alpha(1)b_1(2)\beta(2)\dots a_n(2n-1)\alpha(2n-1)b_n(2n)\beta(2n)a_{n+1}(2n+1)\alpha(2n+1)] \quad (105)$$

ahol bevezettük az

$$s = n + 1 \quad (106)$$

jelölést. Az  $\hat{O}^S$  spinprojekciós operátort most is a (26) kifejezés definiálja. ( $S$  értékei páratlanszámú elektron esetén  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{N}{2} = n + \frac{1}{2}$ )

lehetnek.) A pályákat most is ortonormálnak és párosítottak tételezhetjük fel:

$$\begin{aligned} \langle a_i | a_j \rangle &= \delta_{ij} & (i, j = 1, 2, \dots, n+1) \\ \langle b_i | b_j \rangle &= \delta_{ij} & (i, j = 1, 2, \dots, n) \\ \langle a_i | b_j \rangle &= \lambda_i \delta_{ij} & (i, j = 1, 2, \dots, n) \\ \langle a_s | b_i \rangle &= 0 & (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (107)$$

A (33) általánosított Brillouin-tétel minden változtatás nélkül érvényes páratlanszámu elektron esetén is, és az EHF egyenleteket is ugyanolyan módon kapjuk meg az általánosított Brillouin-tétel kifejtéséből, mint azt fentebb a párosszámu elektronra részletesen bemutatattam. Páratlanszámu elektron esetén azonban háromfajta egyenletet kellett explicite vizsgálni: egyet-egyet a pályapárokat alkotó  $a_i$  és  $b_i$  pályák ( $i \leq n$ ) esetére és egyet a "páratlan"  $a_s$  pályára, mivel ezek az egyenletek (a párosszámu elektron esetétől eltérően) nem kaphatók meg egymásból egyszerű jelöléscserék végrehajtásával. A páratlanszámu elektron esetére vonatkozó EHF egyenletek strukturája nagyon hasonlít a párosszámu esetre érvényes egyenletekére, s a (84)-nek megfelelő alakjuk a következőképp írható fel [Sz.7]:

$$\begin{aligned} \hat{F}^a(k) |a_k\rangle &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ki}^{aa} |a_i\rangle + \varepsilon_{ks}^{aa} |a_s\rangle \\ & \quad (k = 1, 2, \dots, n) \\ \hat{F}^b(k) |b_k\rangle &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ki}^{bb} |b_i\rangle \\ \hat{F}^a(s) |a_s\rangle &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_{si}^{aa} |a_i\rangle + \varepsilon_{ss}^{aa} |a_s\rangle \end{aligned} \quad (108)$$

Az  $\hat{F}^a(k)$ ,  $\hat{F}^b(k)$  és  $\hat{F}^a(s)$  operátorok felépítése rokon (85)-ével; definíciójukat - terjedelmességük miatt - a 6. Függelékben adom meg. A páratlanszámu elektron esetére vonatkozó egyenleteket csak ebben az egy alakban mutatom be. Ha végrehajtjuk (vagy megfordítjuk) a III.5. pontban részletesen tárgyalt átalakításokat, könnyen megkaphatjuk a többi ekvivalens felírásmódot is, melyek a párosszámu elektron esetén részletesen vizsgált különböző alakoknak felelnek meg.

Páratlanszámu elektronra a spinprojiccionált determináns hullámfüggvényhez tartozó elektron-összenégiát<sup>§</sup> a következő képlet adja meg [Sz.7]:

§ A párosszámu elektron esetéhez hasonlóan az összenegia explicite is megjelenik az EHF egyenletekben - l. a 6. Függelék.

$$\begin{aligned}
 E = \frac{1}{A_0^2} & \left\{ \sum_{i=1}^n \{ A_0^1(i) (\langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{H}^N | b_i \rangle + [a_i b_i | a_i b_i] \right. \\
 & + [a_i a_i | a_i a_i] + [b_i a_i | b_i a_i] - [a_i a_i | a_i b_i]) \\
 & + A_1^1(i) [\lambda_i \langle b_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \lambda_i^* \langle a_i | \hat{H}^N | b_i \rangle \\
 & + [a_i b_i | b_i a_i] + \lambda_i ([b_i a_i | a_i a_i] - [b_i a_i | a_i b_i]) \\
 & + [b_i a_i | a_i b_i] + \lambda_i^* ([a_i a_i | b_i a_i] - [a_i a_i | a_i b_i]) \} + A_0^0 \langle a_0 | \hat{H}^N | a_0 \rangle \\
 & + \sum_{i,j=1}^n \{ A_0^2(i,j) ([a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i] + [b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i]) \\
 & + A_2^2(i,j) [\lambda_i \lambda_j ([b_i b_j | a_i a_j] - [b_i b_j | a_j a_i]) \\
 & + \lambda_i^* \lambda_j^* ([a_i a_j | b_i b_j] - [a_i a_j | b_j b_i]) \} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^n \{ A_0^2(i,j) [a_i b_j | a_i b_j] \\
 & + A_1^2(i,j) ([a_i b_j | b_j a_i] + \lambda_i ([b_i a_j | a_i a_i] + [b_i b_j | a_i b_j] - [a_j b_i | a_i a_j] \\
 & - [b_i b_j | b_j a_i]) + \lambda_i^* ([a_i a_j | b_i a_j] + [a_i b_j | b_i b_j] - [a_i a_j | a_j b_i] \\
 & - [a_i b_j | b_j b_i]) + \lambda_i^* \lambda_j [a_i b_j | a_j b_i] + A_2^2(i,j) \lambda_i \lambda_j^* [b_i a_j | a_i b_j] \} \}
 \end{aligned} \quad (109)$$

Ez strukturáját tekintve ismét rokon a páros elektronszám esetére vonatkozó (69) kifejezéssel, s emél lényegében csak annyiban bonyolultabb, hogy az  $a_s$  pályát másképp kell kezelni, mint a többi  $a_i$  pályát. A páros és páratlan elektronszám esetére vonatkozó különböző kifejezések összevetése két érdekes eredményt adott, amelyek lehetővé tették, hogy bizonyos összefüggéseket találjak a párosszámú elektron szingulett állapotára illetve az eggyel kevesebb elektront tartalmazó páratlanszámú elektronból álló rendszer dublett állapotára vonatkozó mennyiségek között [Sz.NP]. Ezek vizsgálatához a kétféle esetre vonatkozó  $A_0^2$  koeficienssek összevetéséből kellett kiindulni.

Vizsgáljuk a páratlanszámú  $2v+1$  elektronból<sup>III</sup> álló rendszer dublett állapotát ( $S=S_z=\frac{1}{2}$ ; az  $\alpha$  spinnel betöltött elektronok száma  $n=v+1$ , a  $\beta$  spinnel betöltött elektronoké  $v$ ) valamint az ennél eggyel több, párosszámú  $2v+2=2n$  elektront tartalmazó rendszer szingulett állapotát ( $S=S_z=0$ ; az  $\alpha$  és  $\beta$  spinnel betöltött pályák száma egyaránt  $n$ ). A félreértések elkerülése céljából páratlanszámú elektronra a Sanibel-koeficiensket jelöljük  $d_m$ -mel ( $m=0,1,2,\dots,v$ ), s a  $c_m$  jelölést ( $m=0,1,2,\dots,n$ ) tartsuk fenn a párosszámú elektron

<sup>III</sup> Az előzőekben tárgyalt egyenletek esetén az elektronok számát összhangban a [Sz.7]-ben alkalmazott jelöléssel  $2n+1$ -nek adtam meg. A továbbiakban  $n$  helyett a  $v$  jelölést alkalmazom, és  $n$ -et  $v+1$ -ként definiálom, hogy a párosszámú ( $2n$ ) elektron esetében megtarthassam az eredeti jelöléseket.

esetére. Hasonlóan, a továbbiakban az (58)-ban definiált  $A_b^a$  és  $B_r^a$  mennyiségekre páratlanszámu elektron esetén használjuk a  $D_b^a$  illetve  $E_r^a$  jelölést. Az (F21) képletből következik, hogy a két esetre vonatkozó Sanibel-koefficiensek csak egy 2-es tényezőben különböznek (mindkét esetre az  $\alpha$  spinű elektronok száma  $\mu = n$ ):

$$d_m = 2c_m \quad (m = 1, 2, \dots, \nu) \quad (110)$$

Tételezzük továbbá azt fel, hogy a két esetben a hullámfüggvény azonos pályákból épül fel; a páratlanszámu elektront tartalmazó rendszer esetén természetesen eggyel kevesebb  $\beta$  spinű betöltött pálya van. Ennek megfelelően páratlanszámu elektron esetén hiányozzék a  $b_k$  pálya. Ennek "párja", az  $a_k$  pálya lesz most a "páratlan" pálya, ez fog megfelelni a korábbi  $a_s$  pályának.

A páratlanszámu elektron esetén  $\nu = n - 1$  darab  $a_i - b_i$  pályapár és  $\lambda_i$  mennyiség van. Ezeket indexelhetnénk úgy, hogy  $i$  értékei futnak 1-től  $\nu$ -ig, de ha indexeikre megtartjuk a párosszámu elektron esetén alkalmazott jelöléseket, ami megkönnyíti a két esetre vonatkozó kifejezések összevetését, akkor írhatjuk  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $i \neq k$ . Ennek megfelelően, ha valamely kifejezésben összegezni kell  $i$  szerint (vagy valamely másik, ugyanazokon az értékeken végigfutó index szerint), akkor az 1-től  $\nu$ -ig terjedő összegezést 1-től  $n$ -ig terjedő összegezésre kell felcserélni, de ki kell zárni az összegezésből a  $k$  indexet. Így például az (58b) definíciót az adott esetre a következőképp írhatjuk át (a  $B_r^a$  jelölés helyett a páratlanszámu elektron esetére az  $E_r^a$  jelölést vezettük be):

$$E_r^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = \sum_{\substack{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_r \leq n \\ i_p \neq k_1, k_2, \dots, k_a, k}} \prod_{q=1}^r |\lambda_{i_q}|^2 \quad (111)$$

(58b)-vel összevetve triviálisan látható:

$$E_r^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = B_r^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, k) \quad (112)$$

ahol  $B_r^{a+1}$  a  $2n = 2\nu + 2$  párosszámu elektronra vonatkozik. (Figyelembe vettük, hogy  $E_r^a$ -nak a zárójelben szereplő indexei között  $k$  értelem-szerűen nem fordulhat elő, mivel a páratlanszámu elektron esetére a  $\lambda_k$  mennyiség eleve nincs értelmezve.)

Páratlanszámu elektronra az  $A_b^a$  jelölés helyett a  $D_b^a$  jelölést használjuk. (58a)-t az adott esetre átírhatjuk mint

$$D_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = \sum_{m=b}^{v-a+b} (-1)^m d_m^a E_{m-b}^a(k_1, k_2, \dots, k_a) \quad (113)$$

(110) és (112) alapján, s (58a)-val összevetve írhatjuk ( $v=n-1$ ):

$$\begin{aligned} D_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) &= 2 \sum_{m=b}^{n-1-a+b} (-1)^m c_m^{a+1} B_{m-b}^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, k) = \\ &= 2A_b^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, k) \end{aligned} \quad (114)$$

Egy  $2v+1$  -elektronos rendszer esetén, ha az  $a_i-b_i$  pályapárok indexei 1-től  $v$ -ig futnak, a (109) energiaképletben az összegezés felső határa  $n$  helyett szintén  $v$  lesz. A tárgyalt esetben, amikor a pályák indexelése a  $2n=2v+2$  elektronos rendszerhez igazodik, a  $v$ -ig terjedő összegezéseket megint felcserélhetjük  $n=v+1$ -ig terjedő összegezésekkel, bevezetve az  $i \neq k$ , illetve  $i, j \neq k$  megszorításokat. Figyelembe kell venni továbbá, hogy az  $a_s$  pálya szerepét most az  $a_k$  pálya tölti be, valamint, hogy a páratlanszámu elektron esetére az  $A_b^a$  jelölés helyett a  $D_b^a$  jelölést alkalmazzuk. A vázolt egyszerű jelölés-váltásokkal könnyen megkapható energiakifejezés ezután (114) alkalmazásával felírható az eggyel több,  $2v+2=2n$  elektront tartalmazó rendszerre vonatkozó  $A_b^a$  mennyiségek segítségével is. Ha a  $2v+1=2n-1$  elektront tartalmazó rendszer energiájának így nyert kifejezését összevetjük az eredeti  $2n$ -elektronos rendszerre vonatkozó  $\epsilon_{kk}^{bb}$  diagonális mátrix-elem kifejezésével<sup>≡</sup>, könnyen belátható [Sz.NP], hogy

$$\epsilon_{kk}^{bb} = A_0^1(k) [E_{2n} - E_{2n-1}(b_k)] \quad (115)$$

Itt  $E_{2n}$  a  $2n$ -elektronos szingulett állapotú rendszer EHF összenergiája,  $E_{2n-1}(b_k)$  pedig a  $b_k$  pálya eltávolítása után fennmaradó  $2n-1$ -elektronos spinprojiccionált dublett hullámfüggvényhez tartozó összenergia.

Mivel az energia a (29) Hamilton-operátor esetén nyilvánvalóan független attól, hogy az elektronrendszer eredő spinjének vetülete  $S_z = +\frac{1}{2}$  vagy  $S_z = -\frac{1}{2}$ , hasonló kifejezés lesz érvényes akkor is, ha az  $a_k$  pályáról távolítjuk el az elektront:

$$\epsilon_{kk}^{aa} = A_0^1(k) [E_{2n} - E_{2n-1}(a_k)] \quad (116)$$

(115) és (116) a Koopmans-tétel megfelelőjének tekinthető az EHF esetre. Megjegyzendő, hogy az  $A_0^1(k)$  koefficiens független a szóbanforgó  $a_k$  illetve  $b_k$  pályától, mivel az argumentumként szereplő  $k$  index az

<sup>≡</sup> Ezt (68)-ból a már többször említett  $a \leftrightarrow b$ ,  $\lambda \leftrightarrow \lambda^+$  felcserélések végrehajtásával kaphatjuk meg.



(58) definíciók szerint épp azt jelenti, hogy az összegek képzésénél a  $\lambda_k = \langle a_k | b_k \rangle$  mennyiséget ki kell hagyni. Ennek megfelelően pl. az  $a_k$  pályára vonatkozó EHF egyenletek mindkét oldalát akár el is oszthatjuk az  $A_0^1(k)$  konstanssal, s akkor a jobboldalon fellépő új  $\xi_{kk}^{aa'} = \xi_{kk}^{aa}/A_0^1(k)$ -ra kapható eredmény még jobban megfelelne annak, ahogy a pályaaenergia fogalmát a HF esetben értelmezni szoktuk.

A páros és páratlanszámu elektron esete között fennálló kapcsolatok lehetővé teszik azt is, hogy ne kelljen kidolgozni külön eljárást a páratlanszámu elektronra vonatkozó EHF egyenletek megoldására. Ez a gyakorlat szempontjából hasznos, mert különben a páratlanszámu elektront tartalmazó rendszerek közvetlen kezelése sokkal bonyolultabb lenne amiatt, hogy az egyenletekben háromféle típusú  $\hat{F}$  operátor lép fel. A páratlanszámu elektronra vonatkozó EHF probléma "visszavezetése" a páros esetre a következő módon történik: A páratlanszámu elektront tartalmazó eredeti rendszert kiegészítjük egy a végtelenben felvett segédpályára helyezett elektronnal s a párosszámu elektronra vonatkozó egyenleteket alkalmazzuk<sup>§</sup>. Ennek az eljárásnak a jogosultságát a következő, a Koopmans-tétel fenti általánosításához kapcsolódó megfontolás mutatja: A végtelenben lévő elektron eltávolításához szükséges energia a segédpálya ionizációs potenciáljával lesz egyenlő, s nem fog függni a végesben lévő eredeti rendszer hullámfüggvényétől. Következésképp

$$E_{2n} = E_{2n-1} + \text{const}, \quad (117)$$

s ha a kiegészített rendszer  $E_{2n}$  energiáját minimalizáljuk, ez egyuttal az eredeti rendszer  $E_{2n-1}$  energiájának minimalizálását (vagyis a páratlanszámu elektronra vonatkozó EHF probléma megoldását) is jelenti. Célszerű volt azonban (117)-re szigorú bizonyítást is adni [Sz.NP]:

Ismét egy dublett állapotú  $2n-1 = 2\nu+1$  elektront tartalmazó rendszert és egy szingulett állapotú  $2n$  elektronos rendszert hasonlítunk össze. A két rendszer abban különbözik, hogy a  $2n$  elektronos "kiegészített" rendszerben be van töltve egy a végtelenben levő centrumon lokalizált segédpálya is. Az általánosság megsértése nélkül feltehetjük, hogy ez épp a  $b_n$  pálya. Mivel a  $b_n$  pálya a végtelenben van, a párosszámu elektron esetén definiált  $\lambda_n = \langle a_n | b_n \rangle$  átfedési integrál nyilvánvalóan zérus. Hasonlóan eltűnik minden olyan integrál is, amely az eredeti rendszer illetve a végtelenben lévő elektron közötti kölcsönhatásnak felel meg. Ezért a  $b_n$  pályát tartalmazó integrálok közül csak a  $\langle b_n | \hat{H}^N | b_n \rangle$

§ A segédpályára vonatkozó paramétereket úgy kell felvenni, hogy az valóban mindig be legyen töltve egy (és csakis egy) elektronnal.

integrál nem zérus. (A  $[b_n b_n | b_n b_n]$  kételektronos integrál nem jelenik meg az EHF összenergiában.) A kiegészített rendszer energiájának átalakításához ismét a két esetre vonatkozó  $A_b^a$  illetve  $D_b^a$  koefficiensek közötti összefüggéseket kell felhasználni, de most - az előző esettől eltérően - a párosszámu elektron esetére vonatkozó  $A_b^a$  mennyiségeket fogjuk a páratlanszámu elektron esetére vonatkozó  $D_b^a$ -k segítségével kifejezni.

Ha  $A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a)$ -ban az argumentumok között szerepel az  $n$  index ( $n \in \{k_1\}$ ), akkor alkalmazható (114) a  $k=n$  helyettesítéssel. (Az argumentumok sorrendje közömbös.) Ha  $a+1$  helyett  $a$ -t és  $a$  helyett  $a-1$ -et írunk, kapjuk:

$$A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_{a-1}, n) = \frac{1}{2} D_b^{a-1}(k_1, k_2, \dots, k_{a-1}) \quad (118)$$

Ha  $A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a)$ -ban az argumentumok között az  $n$  index nem szerepel, akkor először az (59) rekurziós összefüggést alkalmazzuk:

$$A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = A_b^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, n) + |\lambda_n|^2 A_{b+1}^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, n). \quad (119)$$

Mivel a  $b_n$  pálya a végtelenben van, s így  $\lambda_n = 0$ , a második tag eltűnik, az első tagra pedig már alkalmazható (118). Így kapjuk:

$$A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) = \frac{1}{2} D_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) \quad n \notin \{k_1, k_2, \dots, k_a\} \quad (120)$$

Ha (118)-at és (120)-at behelyettesítjük (69)-be, figyelembe vesszük, hogy a  $b_n$  pályát tartalmazó integrálok  $\langle b_n | \hat{H}^N | b_n \rangle$  kivételével eltűnnek, s az eredeti rendszer "páratlan" pályájára  $a_n$  helyett ismét bevezetjük az  $a_s$  jelölést (most  $s = 2v + 1$ ), majd az eredményt összevetjük a páratlanszámu elektron esetére vonatkozó ( $2n+1$  helyett  $2v+1$  elektronra felírt) (109) energia-képlettel, triviális algebrai átalakítások után könnyen belátható [Sz.NP], hogy

$$E_{2n} = E_{2n-1} + \langle b_n | \hat{H}^N | b_n \rangle, \quad (121)$$

ami épp a keresett összefüggés.

Pollák Tamás diplomamunkás közreműködésével átalakítottam a spinsűrűségre Harris [117] ill. Ukrainsky [121] által megadott képleteket oly módon, hogy az közvetlenül a "kiegészített" rendszerre vonatkozó mennyiségek segítségével legyen kifejezve. Elég egyszerű, bár némileg hosszadalmas algebrai átalakítások után kapjuk

$$\begin{aligned} g_s(\vec{r}) = & \left( 3A_0^0 \right)^{-1} \left\{ \left[ A_0^0 + 2A_1^1(n) \right] |a_n(\vec{r})|^2 + \right. \\ & + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left[ A_0^2(j, n) + 2A_1^2(j, n) \right] |a_j(\vec{r})|^2 - A_0^1(j) |b_j(\vec{r})|^2 - \right. \\ & \left. \left. - 2A_1^2(j, n) \operatorname{Re} \left[ \lambda_j^\mp b_j(\vec{r}) a_j(\vec{r}) \right] \right) \right\} \quad (122) \end{aligned}$$

Ez a kifejezés - Harrisétól eltérően - 1-re van normálva.

A gyakorlatban nem szükséges a kiegészítő centrumot szigorúan a végtelenben felvenni, hanem - összhangban az EHF módszer korrekt disszociációs tulajdonságaival - elég, ha olyan messze van, hogy minden kölcsönhatás elhanyagolható legyen a viszonylag lassu lecsengésű tiszta Coulomb kölcsönhatásokon kívül. Ugyanis ha a kiegészítő centrumhoz egységnyi magtöltést is rendelünk, a Coulomb kölcsönhatások egymást teljesen kompenzálni fogják, s a mag-mag taszítást is figyelembe véve az összenergiát nem befolyásolják.

#### IV. A PÁLYÁNKÉNTI OPTIMALIZÁCIÓ ALGORITMUSA. KIEGÉSZÍTETT EHF EGYENLETEK.

Az eddig tárgyalt EHF "alapegyenletek" a keresett végső (konvergált) pályákat kötik össze, s szükséges és elégséges feltételét adják annak, hogy az energia stacionárius legyen. (Ehhez természetesen az egyenleteknek az összes pályára szimultán teljesülniük kell.) Nem volt nyilvánvaló és további vizsgálatokat igényelt az a kérdés, hogy miként lehet az ilyen bonyolult egyenletek megoldásait a gyakorlatban megkeresni - az egyszerű iteratív séma, mint már említettem, esetleg még a megoldás közvetlen közeléből indítva sem konvergál [Sz.9]. Ezért szükség volt arra, hogy kidolgozzak egy megbízhatóan konvergens algoritmust a megoldások megkeresésére.

A "pályánkénti optimalizáció módszerét" először az UHF esetre javasoltam [Sz.2], bizonyítva, hogy az UHF egyenletek ilyen módon való megoldása szükségszerűen konvergens (l. röviden a 4. Függelékben). Ez az eljárás (melyet különböző SCF problémák kezelésére más szerzők - pl. [207 - 209] - is alkalmaznak) esetenként az UHF esetben is jó szolgálatot tesz, mivel gyors konvergencia elérését teszi lehetővé olyankor is, amikor a szokásos megoldási séma nem konvergál. Az EHF esetben a pályák egyenkénti optimalizációja azért is kézenfekvő volt, mert az egyenletek "k-függők", vagyis minden pályára külön egyenlet vonatkozik. Ugyan többféle lehetőség is van arra, hogy az egyenletrendszer formálisan egy közös sajátérték-probléma alakjára transzformáljuk (l. III.5.pont), az így kapható egyenletek elég mesterségesek, és kétséges volt, vajon lehetőséget ad-e valamelyikük egy jól konvergáló megoldási eljárás kidolgozására. A pályánkénti optimalizáció algoritmusáról viszont sikerült kimutatnom [Sz.9], hogy az EHF esetben is - legfeljebb rendkívüli "patológikus" (degenerált) esetek

kivételével - szükségszerűen konvergens; ezért választottam ezt az eljárást az EHF egyenletek gyakorlati megoldásának módszeréül.

A pályánkénti optimalizáció lényege az, hogy - kiindulva valamilyen felvett kezdeti (pl. az UHF) pályákból - az  $N$  egyelektron-pálya közül rögzítünk  $N-1$ -et, és az  $N$ -ediket úgy optimalizáljuk, hogy a sokelektronos összenergia a fixált  $N-1$  pálya által meghatározott kereteken belül minimális legyen. Az energia ennek eredményként nyilvánvalóan kisebb (határ esetben ugyanakkora) lesz, mint a szóbanforgó pálya újraszámítása előtt volt. Miután felcseréltük a régi pályát az újonnan kapottal, áttérünk egy következő pálya hasonló optimalizálására. Ha a pályák ilyen egyenkénti újrameghatározását valamennyi pályára végrehajtjuk és ezt ciklikusan ismételjük, úgy az egymás után kapott energiaértékek egy elvben végtelen, nem növekvő, s a variációs elv értelmében alulról korlátos - következésképp szükségszerűen konvergens - sorozatot alkotnak [Sz.2,9]. A tapasztalat szerint az algoritmus konvergenciasebessége is igen jó.

A fenti algoritmus realizálásához már az UHF esetben is a szokásostól némileg eltérő egyenleteket [Sz.2] kell alkalmazni (1. a 4. Függelék), az EHF esetben pedig a "pályánkénti optimalizáció" végrehajtásához szükséges egyenlet számos kiegészítő tagban különbözik a III. Fejezetben leírt egyenletektől. Ezek a tagok természetesen mind olyanok, hogy eltűnnek a konvergált párosított megoldásra. A kiegészítő tagok eredete ugyanis a következő [Sz.9,10]: A III. Fejezetben tárgyalt EHF "alapegyenletek" a stacionárius energiát biztosító (konvergált) pályákra vonatkoznak, feltételezve azt, hogy ezek a pályák párosítva vannak. Ugyanakkor - még ha az adott pálya újraszámítása előtt a pályák párosítottak is voltak - a végső konvergencia elérése előtt nem lehet feltételezni azt, hogy az energiát a fixált többi  $N-1$  pálya esetére minimalizáló keresett új pálya automatikusan szintén párosított lesz. Miután ezt az új pályát meghatároztuk, a párosítás természetesen újra helyreállítható anélkül, hogy a sokelektronos hullámfüggvényt megváltoztatnánk. A gyakorlatban ezt minden lépés után valóban végre is kell hajtani, mivel ahhoz, hogy az EHF egyenletek kezelhetőek legyenek, ki kell használni az adott esetben elérhető maximális párosítás nyújtotta egyszerűsítési lehetőségeket. A párosítást helyreállító unitér transzformációk általában valamennyi pályát érintik, így az EHF esetben (eltérően az UHF esettől) az adott lépésben nem optimalizált pályák csak bizonyos szűkebb értelemben fixáltak. Ez természetesen nem érinti az eljárás konvergenciáját, hiszen a sokelektronos hullámfüggvény s így az összenergia invariánsak az

unitér transzformációkra.

A "pályák egyenkénti optimalizációjához" szükséges EHF egyenlet levezetésénél a fentieknek megfelelően a következő variációs feladatot kell megoldani: Adva van egy (25)-(27) alakú spinprojiccionált determináns, és meg kell határozni (ujra kell számítani) az  $a_k$  pályát oly módon, hogy az összenergia minimális legyen, miközben a többi pályát változatlanoknak (fixáltnak) tekintjük. Feltételezhetjük, hogy mielőtt elkezdenénk az  $a_k$  pályának ezt az újraszámítását, a pályák ortonormáltak és párosítottak voltak, vagyis eleget tettek a (32a) és (32b) feltételeknek. A determinánsok tulajdonságaiból következik, hogy az általánosság megsértése nélkül feltehetjük az új  $a_k$  pályáról is, hogy 1-re normált és ortogonális minden más  $a_i$  ( $i \neq k$ ) pályára<sup>2</sup>. Ezzel szemben nem tételezhetjük fel, hogy az új  $a_k$  pálya általános esetben párosított is lesz, vagyis eleget tesz a (32b) feltételnek. (Miután megkaptuk az új  $a_k$  pályát, a párosítás természetesen ismét helyreállítható és helyreállítandó. A párosítást helyreállító unitér transzformációk megkereséséhez viszont szükség van az új  $a_k$  pálya ismeretére, így csak az  $a_k$  pálya optimalizálása után hajthatók végre.) Tehát azután, hogy az  $a_k$  pályát optimalizáltuk (de mielőtt a párosítást helyreállítottuk volna) a  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  hullámfüggvény olyan pályákból épül fel, amelyek eleget tesznek a (32a) ortonormálási feltételnek, de a (32b) párosítást a gyengébb

$$\langle a_i | b_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij} \quad (i \neq k) \quad (123)$$

feltételre kell felcserélni. Ez lényegesen bonyolultabbá teszi az  $a_k$  pályára vonatkozó variációs feladat kezelését. (Egyetlen  $\langle a_k | b_j \rangle$  átfedési integrálról sem tételezhetjük fel, hogy eltűnik.)

A "pályák egyenkénti optimalizációjának" megfelelő egyenlet levezetését is az általánosított Brillouin-tétel megfelelő speciális alakjából kiindulva hajtottam végre. A tételnek az adott esetre érvényes alakját a következő egyszerű megfontolás segítségével kaphatjuk meg:

<sup>2</sup> Valóban: Tegyük fel, hogy az említett variációs feltételnek eleget tevő új  $a_k$  pálya nem felel meg az ortonormáltság követelményének. Ebben az esetben végrehajthatjuk a többi  $a_i$  pályára való Schmidt-ortonormalizálását majd normálását, ami a sökelektronos hullámfüggvénynek legfeljebb csak a normálását fogja befolyásolni. Ennek során az energia változatlan marad, így az ortonormálás után kapott pálya is eleget tesz ugyanannak a variációs feltételnek. Következésképp jogunk van a keresett  $a_k$  pályát eleve ortonormálnak tekinteni.

Mivel a keresett  $a_k$  pálya minimalizálja a sokelektronos energiát arra az esetre, ha a többi pálya fixált, a  $\Psi$  hullámfüggvényhez tartozó energiának stacionáriusnak kell lennie ezen egyedi pálya variációira. Következésképp (44)-nek teljesülnie kell minden olyan  $\delta\Psi$  variációra, amely előállítható úgy, hogy csak az  $a_k$  pályát variáljuk. A legáltalánosabb ilyen variációt megkapjuk, ha (47)-ben az összegnek csak az  $a_k$  pálya variálásából származó egyetlen tagját tartjuk meg (minden  $c_i \equiv 0$ , ha  $d_i \neq a_k$ ). Ezt a tagot  $\Psi_1(a_k \rightarrow c)$ -vel jelölve és (44)-be behelyettesítve kapjuk (49)-hez hasonlóan

$$\langle \Psi_1(a_k \rightarrow c) | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0. \quad (124)$$

A korábbiakhoz hasonlóan,  $\Psi_1(a_k \rightarrow c)$  bármely olyan spinprojecionált determináns, amely  $\Psi$ -ből az  $a_k$  pályának a tetszőszerinti  $c$  pályára való felcserélésével állítható elő.

Az  $a_k$  pálya optimalizálásához szükséges egyenlet levezetése (124) kifejtése alapján a III. Fejezetben részletesen tárgyalt esethez teljesen hasonló módon történt (csak még munkaigényesebb volt)<sup>§</sup>. A levezetés során (32a)-n és (123)-on kívül felhasználtam azt a kiegészítő feltételezést is, hogy  $\langle c | a_k \rangle = \langle c | a_i \rangle = 0$ . A III.5. pontban részletesen tárgyalt okok miatt akkor sem kaphatnánk további feltételeket az energia stacionárius voltára, ha megengednénk, hogy  $\langle c | a_k \rangle \neq 0$  és/vagy  $\langle c | a_i \rangle \neq 0$  legyen.

A "pályák egyenkénti optimalizációjának" megfelelő EHF egyenlet is felírható a (60) általános alakban, de a végső konvergencia elérése előtt természetesen nem lesznek érvényesek az  $\underline{\xi}$  mátrixok elemeire a III.4. pontban adott kifejezések. Az egyenletnek más, ekvivalens alakjai a jelen esetben is a III.5. pontban leirtakhoz hasonló átalakításokkal

§ Köszönettel tartozom Kondász Juditnak, aki részt vett annak a sok ezer determinánsnak és aldeterminánsnak (v.ö. 3. Függelék) a rendszerezésében, amelyet az ebben a fejezetben szereplő egyenlet eredeti levezetéséhez meg kellett vizsgálni. Ezzel jelentős segítséget nyújtott abban, hogy egyetlen várhatóan el nem tűnő tagot se vesszünk el vagy számítsak kétszer. Itt emlitem meg, hogy az egyenletek bonyolultságára való tekintettel publikálásuk [Sz.10] és számítógépre való beprogramozásuk előtt helyességükről a levezetés további két független módon való megismétlésével győződtem meg. (Egyszer kézzel, de a 3. Függelékben leirttól némileg eltérő metodikát alkalmazva, egyszer pedig a számítógépes képlet-levezető program felhasználásával.) További ellenőrzési lehetőséget adott az is, hogy az egyenleteket négy elektron speciális esetére külön is levezettem és beprogramoztam [Sz.9].

nyerhetők. Itt csak a gyakorlati felhasználásra alkalmas, a (100)-nak megfelelő hermitizált alakot [Sz.10] mutatom be<sup>≡</sup>:

$$\left(1 - \sum_{i=1}^n \hat{P}_i^a\right) \hat{F}_P^a(k) \left(1 - \sum_{i=1}^n \hat{P}_i^a\right) |a_k\rangle = \varepsilon_{kk}^a |a_k\rangle \quad (125)$$

Az  $\hat{F}_P^a(k)$  operátort a következő összefüggés definiálja:

$$\begin{aligned} \hat{F}_P^a(k) = & \hat{\mathcal{H}}^a(k) + \hat{A}^b(k) \hat{P}_k^b + \hat{P}_k^b \hat{A}^b(k) + [q_k - A_1^b(k)E] \hat{P}_k^b \\ & + \sum_{i=1}^n \{ \hat{E}_{ki}^{ab} + \hat{E}_{ki}^{ab*} + [r_{ki}^{ab} - A_1^b(i, k)E] \hat{P}_i^b \} \\ & + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j, i \neq k)}}^n s_{kij}^{ab} |b_i\rangle \langle b_j| \end{aligned} \quad (126)$$

Itt az  $r_{ki}^{ab}$  és  $s_{kij}^{ab}$  együtthatók definíciója:

$$\begin{aligned} r_{ki}^{ab} = & A_1^b(i, k) (\langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \langle b_k | \hat{H}^N | b_k \rangle + [a_i b_k | a_i b_k]) \\ & + A_2^b(i, k) [a_i b_k | b_k a_i] + \sum_{j=1}^n \{ A_1^b(i, j, k) (\langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle \\ & + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + [a_i b_j | a_i b_j] + [a_i b_k | a_i b_k] - [a_i a_i | a_i a_i] \\ & + [a_i a_i | a_i a_i] + [a_i b_j | a_i b_j] + [b_j b_k | b_j b_k] - [b_j b_k | b_k b_j]) \\ & + A_2^b(i, j, k) [\lambda_i^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle + \lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \lambda_i^* ([a_i a_i | b_j a_i] \\ & - [a_i a_i | a_i b_j] + [a_i b_k | b_j b_k] - [a_i b_k | b_k b_j]) + \lambda_j ([a_i b_j | a_i a_i] \\ & - [b_j a_i | a_i a_i] + [b_k b_j | b_k a_i] - [b_k b_j | a_i b_k] + [a_i b_k | b_k a_i] \\ & + [b_j a_i | a_i b_j] + [a_j b_j | b_j a_i]) \} + \sum_{j=1}^n \{ A_1^b(i, j, k, l) ([a_i a_i | a_i a_i] \\ & - [a_i a_i | a_i a_i] + [b_j b_l | b_j b_l] - [b_j b_l | b_l b_j]) \\ & + A_3^b(i, j, k, l) [\lambda_i \lambda_l ([b_j b_l | a_i a_i] - [b_j b_l | a_i a_i]) + \lambda_i^* \lambda_l^* ([a_i a_i | b_j b_l] \\ & - [a_i a_i | b_l b_j]) \} + \sum_{j=1}^n \{ A_1^b(i, j, k, l) [a_i b_l | a_i b_l] \\ & + A_2^b(i, j, k, l) [\lambda_l ([b_j b_l | b_j a_i] - [b_j b_l | a_i b_j] + [a_i b_l | a_i a_i] \\ & - [a_i b_l | a_i a_i]) + \lambda_l^* ([a_i b_l | b_l b_j] - [a_i b_l | b_j b_l] + [a_i a_i | a_i b_l] \\ & - [a_i a_i | b_l a_j] + [a_i b_l | b_j a_i] + \lambda_l \lambda_l^* [a_i b_l | a_i b_l]) \\ & + A_3^b(i, j, k, l) \lambda_l \lambda_l^* [b_l a_i | a_i b_l] \} \end{aligned} \quad (127)$$

<sup>≡</sup> Megjegyzem, hogy a (87)  $\hat{F}_P^a(k)$  oprátortól eltérően a (126)  $\hat{F}_P^a(k)$  operátor minden mesterséges átalakítás nélkül automatikusan hermitikus.

és

$$\begin{aligned}
 s_{kij}^{ab} = & A_1^2(i, j, k) (-\langle b_i | \hat{H}^N | b_j \rangle - [a_i b_i | a_i b_j] - [a_i b_i | a_j b_j] - [b_i b_k | b_j b_k] \\
 & + [b_i b_k | b_k b_j]) + A_2^2(i, j, k) [\lambda_i^* \lambda_j \langle a_i | \hat{H}^N | a_j \rangle - \lambda_i^* \langle a_i | \hat{H}^N | b_j \rangle \\
 & - \lambda_j \langle b_j | \hat{H}^N | a_i \rangle + \lambda_i^* ([a_i b_k | b_k b_j] + [a_j a_i | b_j a_i] - [a_j a_i | a_j b_j] - [b_k a_i | b_k b_j]) \\
 & + \lambda_j ([b_i b_k | b_k a_j] + [a_i b_i | a_j a_i] - [a_i b_i | a_i a_j] - [b_i b_k | a_j b_k]) \\
 & + \lambda_i \lambda_j^* [b_k a_i | b_k a_j] - [a_i b_i | b_j a_i] - [a_j b_i | b_j a_i]) \\
 & + A_3^2(i, j, k) \lambda_i \lambda_j^* [a_i b_k | b_k a_j] + \sum_{l=1}^n \{ A_4^2(i, j, k, l) (-[a_i b_i | a_i b_j] \\
 & + [b_i b_i | b_i b_j] - [b_i b_i | b_j b_i]) + A_2^2(i, j, k, l) [\lambda_i ([a_i b_i | a_j a_i] \\
 & - [a_i b_i | a_i a_j] + [b_i b_i | b_i a_i] - [b_i b_i | a_j b_i]) + \lambda_i^* ([a_i a_i | b_j a_i] \\
 & - [a_i a_i | a_i b_j] + [b_i a_i | b_i b_i] - [b_i a_i | b_i b_j]) + \lambda_i^* ([a_i b_i | b_j b_i] \\
 & - [a_i b_i | b_i b_j]) + \lambda_i ([b_i b_i | a_i b_j] - [b_i b_i | b_j a_i]) - [a_i b_i | b_j a_i] \\
 & - \lambda_i^* \lambda_j [a_i b_i | a_j b_i] - \lambda_i \lambda_j^* [b_i a_i | b_j a_i] + \lambda_i^* \lambda_j ([b_i a_i | b_i a_i] \\
 & - [a_i a_i | a_j a_i] + [a_i a_i | a_i a_j]) + A_3^2(i, j, k, l) [\lambda_i \lambda_j \lambda_i^* ([b_i a_i | a_i a_j] \\
 & - [b_i a_i | a_j a_i]) + \lambda_j \lambda_i^* \lambda_j^* ([a_i a_i | b_i a_j] - [a_i a_i | a_j b_i]) \\
 & + \lambda_i \lambda_j ([b_i b_i | a_i a_j] - [b_i b_i | a_j a_i]) + \lambda_i^* \lambda_j^* ([a_i a_i | b_i b_i] \\
 & - [a_i a_i | b_j b_j]) - \lambda_i \lambda_j^* [b_i a_i | a_i b_j] - \lambda_j \lambda_i^* [b_i a_i | a_j b_i] + \lambda_i \lambda_j^* [b_i a_i | a_j b_i]) \}
 \end{aligned} \tag{128}$$

A többi tag a III. Fejezetben már definiálva volt. A korábbiakhoz hasonlóan a  $b_k$  pályára vonatkozó egyenletet úgy kapjuk meg, ha mindenütt felcseréljük egymással a-t és b-t valamint  $\lambda$ -t és  $\lambda^*$ -ot. A III.5. pontban említetteknek megfelelően az egyenlet LCAO alakba való átírása a [Sz.3,6]-ban adott diszkusszió alapján nem jelentett gondot.

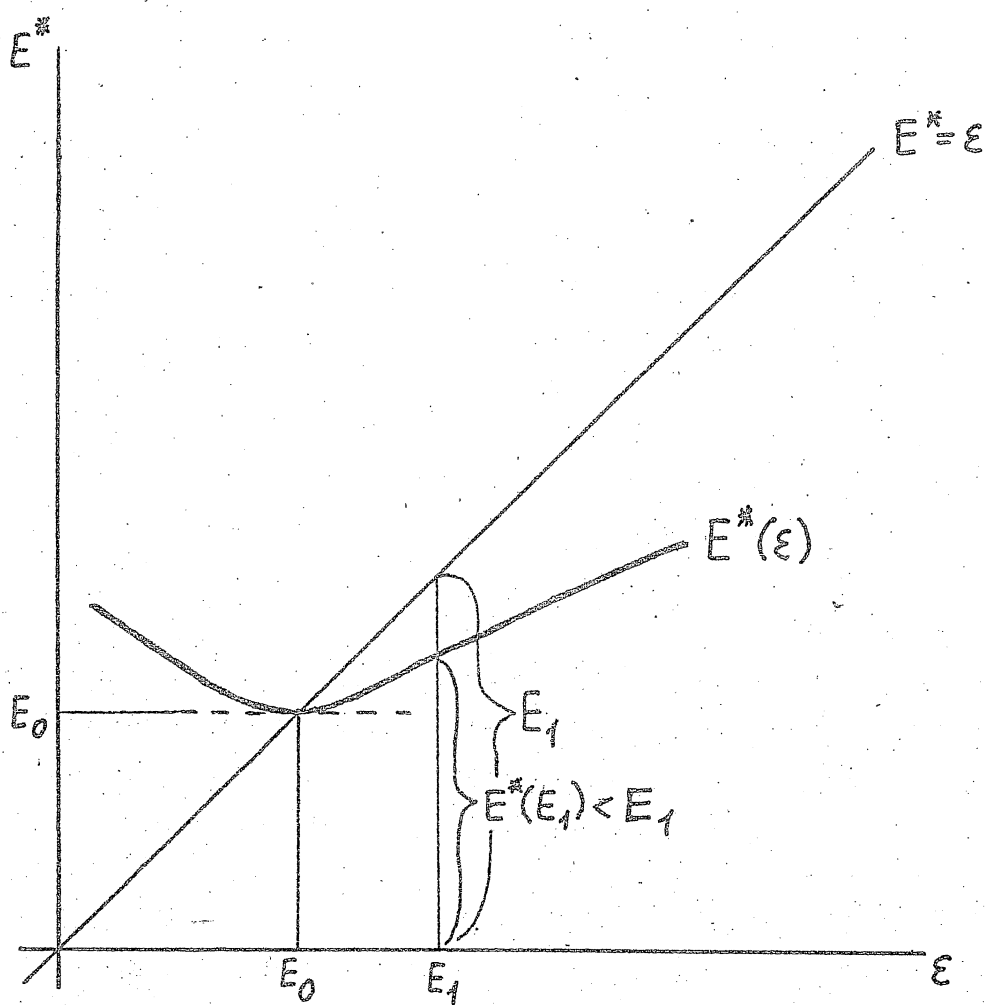
A (126)  $\hat{F}_P^a(k)$  operátor tartalmazza a

$$\sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n \{ \hat{E}_{ki}^{ab} + [r_{ki}^{ab} - A_1^2(i, k) E] \hat{P}_i^b \} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j; i, j \neq k)}}^n s_{kij}^{ab} |b_i\rangle \langle b_j| \tag{129}$$

kiegészítő tagokat. Ezek a tagok, mint könnyű belátni, valóban eltűnnek a konvergált párosított megoldásokra [v.ö. (86) is], s így hiányoznak a (85)  $\hat{F}^a(k)$  operátorból s az EHF "alapegyenletekből". Ezeknek a tagoknak a fellépése indokolja, hogy az ebben a fejezetben szereplő egyenleteket "kiegészített" EHF egyenleteknek nevezzük.

Mint már említettem, a pályák párosítását minden lépés után helyre kell állítani ahhoz, hogy az itt szereplő egyenleteket felhasználhassuk a következő pálya optimalizálásához is. Amint az eljárás során közeledünk a konvergencia eléréséhez, az adott lépésben kapott új pálya egyre kevésbé fog eltérni a párosított régiről, és ennek megfelelően a párosítástól való eltérése (az  $\langle a_k | b_i \rangle$  átfedési integrálok abszolút értéke)





1. Ábra

csökkenni fog<sup>≡</sup>. A konvergált pályák ennek megfelelően eleget tesznek az EHF egyenleteknek akkor is, ha a (129) kiegészítő tagokat elhagyjuk. Ezek jelenléte azonban szükséges ahhoz, hogy a konvergencia biztosítható legyen, bár a tapasztalat szerint (129) különböző tagjainak számottevően különbözik a tényleges fontossága (l. V. Fejezet).

A pályák egyenkénti optimalizációjára szolgáló egyenletek alkalmazása szempontjából egy érdekes elvi probléma is felvetődik. A levezetés szerint az  $a_k$  pálya optimalizálására szolgáló egyenletben explicite fellépő  $E$  összenergia a keresett, vagyis az  $a_k$  pálya variációival szemben stationárius (optimális) energia-érték. Ezt az értéket viszont, ha csak nem értük már el a végső konvergenciát, nem ismerjük előre, vagyis azelőtt, mielőtt az  $a_k$  pálya optimalizálását ténylegesen végrehajtottuk volna. (Mással  $E$  tulajdonképpen csak "a posteriori" kapható meg, nekünk viszont előre is szükségünk lenne rá.) Következésképp egy-egy pálya optimalizálását szigorúan véve szintén csak iteratív módon lehet elvégezni, azaz minden lépésnél be kellene vezetni egy "belső" iterációs eljárást ahhoz, hogy az egyenletbe behelyettesítendő  $E$  értéket megtaláljuk. Ténylegesen erre azonban nincs szükség [Sz.9]. Az energiát minden lépésben a (69) kifejezés segítségével számíthatjuk ki, azután, hogy a párosítást helyreállítottuk<sup>≡</sup>, s ezt az  $E$  értéket használhatjuk fel a következő iterációs lépésben az operátor megkonstruálásához is.

Nem nehéz belátni [Sz.9], hogy ez az egyszerűsítés nem okozhat zavart az eljárás konvergenciájában. (Az alábbi gondolatmenetet az l. Ábra szemlélteti.) Jelöljük  $\xi$ -nal azt az energiaértéket, amelyet behelyettesítünk az EHF egyenletbe, és tekintsük ezt változtatható paraméternek. Ha az egyenletbe  $E$  helyére a változó  $\xi$ -t helyettesítjük be, az egyenlet megoldásával kapható  $a_k$  pályának megfelelő  $E^\pi$  energia függvénye lesz  $\xi$ -nak. Ennek az  $E^\pi(\xi)$  függvénynek abszolút minimuma van  $E^\pi = E_0$  értékkel az  $\xi = E_0$  pontban, ahol  $E_0$  a lehetséges legalacsonyabb (optimális) energiaérték, amely az új  $a_k$  pálya lehető legjobb megválasztásának felel meg. (A többi pálya változatlanul rögzített.) Az  $E^\pi(\xi)$  görbe csak úgy metszheti át az  $E^\pi = \xi$  45°-os egyenest, ha a metszéspontban az érintője vízszintes ( $\frac{dE^\pi}{d\xi} = 0$ ). Valóban: ha az  $E^\pi(\xi)$  görbe átmetszi

<sup>≡</sup> Egy tipikus gyakorlati példát az V. Fejezetben fogok bemutatni.

<sup>≡≡</sup> Vagyis nincs szükség arra, hogy azt a sokkal bonyolultabb energia-képletet alkalmazzuk, amit arra az esetre lehet levezetni, ha az  $a_k$  pálya nem párosított, s így (32b) nem, hanem csak (123) érvényes.

az  $E^{\pm} = \xi$  egyenest, akkor az  $a_k$  pályára vonatkozó kiegészített MHP egyenlet úgy teljesül, hogy érvényes az  $E = \xi = E^{\pm}$  eredeti értelmezés. Ez viszont nemcsak szükséges, hanem - az általánosított Brillouin-tétel és az egyenlet levezetése szerint - elégséges feltétele is annak, hogy az  $E = E^{\pm}$  energia stacionárius legyen az  $a_k$  pálya tetszésszerű variációival szemben, így azzal a variációval szemben is, amelyet az egyenletbe  $E$  helyére behelyettesített  $\xi$  paraméternek az  $\xi = E_0$  értéktől való kis eltérése okoz. Ilyen metszéspont van az  $E = E^{\pm} = E_0$  pontban. Feltéve, hogy az egyenlet legalsó sajátértéke nem degenerált és így az  $E^{\pm}(\xi)$  görbe egyértékű és folytonos<sup>III</sup>, könnyű belátni, hogy a vízszintes érintővel kapcsolatos megszorítás miatt az  $E^{\pm}(\xi)$  görbe csak ebben az egy pontban metszi az  $E^{\pm} = \xi$  egyenest<sup>III</sup>. Mielőtt a végső konvergenciát elértük volna, az adott iterációs lépést megelőzően kapott  $E_1$  energiaérték természetesen nagyobb, mint  $E_0$ . Következésképp az  $E^{\pm}(\xi)$  görbének az  $\xi = E_1$  értéknek megfelelő pontja az  $E^{\pm} = \xi$  egyenes alatt található ( $E^{\pm} < E_1$ ). Ez azt jelenti, hogy ha az egyenletbe  $E$  helyére  $\xi = E_1$ -et helyettesítünk be, az egyenlet megoldása után kapott új  $a_k$  pályához az előző lépésnek megfelelő  $E_1$  energiánál alacsonyabb energia fog tartozni. Ebből következik, hogy az energiára vonatkozó "belső" iteráció nélkül is az energiaértékek monoton csökkenő (határesetekben nem növekvő) sorozatát kapjuk, s az eljárás konvergenciája szempontjából ez a lényeges. Megjegyzem, hogy egy konkrét esetben numerikusan is meggyőződünk arról, hogy a tárgyalt egyszerűsítésnek a konvergencia sebességére sincs észrevehető hatása [Sz.9].

II Ennél még valamivel enyhébb feltételek is megengedhetők, de ezek vizsgálata szükségtelenül elbonyolítaná a gondolatmenetet.

III Az, hogy az  $E^{\pm}(\xi)$  görbe csak vízszintes érintővel metszheti az  $E^{\pm} = \xi$  egyenest, azt jelenti, hogy a metszéspontban (a növekvő  $\xi$  értékek irányába nézve) a görbe az  $E^{\pm} = \xi$  egyenes feletti fésíkről az egyenes alatti fésíkre lép át. Az, hogy az érintőnek a metszéspontban mindig vízszintesnek kell lennie, kizárja azt, hogy a görbe a nagyobb  $\xi$  értékeknél még egyszer visszakerüljön az egyenes feletti fésíkre. Tehát az  $E^{\pm}(\xi)$  görbe és az  $E^{\pm} = \xi$  egyenes között csak egyetlen metszéspont lehetséges; ez realizálódik az  $\xi = E^{\pm} = E_0$  pontban.

## V. AZ EHF MÓDSZER REALIZÁLÁSA. ALKALMAZÁSOK.

### V.1. Az EHF egyenletek számítógépes realizálása.

Az előző fejezetben leírtam az EHF módszer fejlesztésével kapcsolatos legfontosabb elméleti jellegű eredményeimet. Az energia stacionárius voltának feltételeit kifejező EHF "alapegyenletek" levezetése és analízise, majd egy szükségszerűen konvergens megoldási algoritmus s az ehhez szükséges "kiegészített" EHF egyenletek kidolgozása után természetesen adódó következő lépés volt az, hogy áttértem az EHF módszer gyakorlati alkalmazására. Munkám bemutatása nem lenne teljes, ha nem számolnék be erről is, bár disszertációm tárgyának elsősorban az elméleti és módszertani kérdések vizsgálatát s nem az elvégzett programozási munkát vagy a konkrét numerikus alkalmazásokat tekintem; ez utóbbiak amúgy is szintén elsősorban metodológiai célokat szolgáltak.

Az EHF egyenletek számítógépen való realizálása során felvetődött problémák jelentős része az egyenletek bonyolultságával és a rendelkezésre álló gyorsmemória-kapacitás korlátozott voltával függött össze. A kifejezetten programozástechnikai részleteket nem fogom tárgyalni, viszont röviden kitérek néhány metodológiai is érdekesnek tűnő kérdésre, eredeti numerikus megoldásra.

Először két elméletileg is érdekes eredményt említek meg egészen röviden. Részletesebb tárgyalásuk a függelékben található.

Az  $A_b^a$  koeficiensek számítása közvetlenül az (58) definíciók szerint egyenként kb.  $n \cdot 2^n$  szorzást igényelne. Sikerült kidolgoznom egy gyors, az irodalomban leírtnál [125] hatékonyabb algoritmust [Sz.8], mely ezt a számot  $\sim n^2$ -re csökkenti (helyességéről teljes indukcióval bizonyosodtam meg). Ezenkívül megadtam olyan rekurziós formulákat, hogy ezt a számítást is csak néhány  $A_b^a$  koeficiens esetére kelljen végrehajtani, s a többi ezekből legyen származtatható. Az  $A_b^a$  koeficiensek számításával részletesen a 7. Függelékben foglalkozom.

Felmerült az a már említett probléma is, hogy a pályák párosítására szolgáló Amos és Hall-féle standard algoritmus [10] nem alkalmazható zérus illetve nagyon kicsiny  $|\lambda|$ -értékek esetén, melyek pl. nagy magtávolságoknál lépnek fel. Sikerült erre az esetre egy olyan megoldást kidolgoznom, amely a standard eljárásnak csak kisebb kiegészítését igényelte. Ezzel a kérdéssel részletesen foglalkozom a pályák párosításáról szóló 2. Függelék végén.

A gyakorlatban a pályánkénti optimalizáció módszere jól bevált, mivel

konvergenciája gyors és biztos. Egy tipikus példát a következő pontban fogok bemutatni. A gépidőigény csökkentése céljából célszerű volt azonban azt is megvizsgálni, hogy nem lehetséges-e az eljárást úgy egyszerűsíteni, hogy jó konvergencia-tulajdonságai megmaradjanak. A tapasztalat szerint [Sz.11] nem volt konvergencia elérhető, ha elhagytuk azokat a tagokat, amelyek a (125)-(126) "kiegészített" EHF egyenletekben fellépnek, de hiányoznak az EHF "alapegyenletek" (100) hermitizált változatából. (Vagyis, ha a (129)-ben megadott tagok közül csak az  $\hat{F}^a(k)$  operátor hermitikus voltához szükséges  $E_{ki}^{ab+}$  operátorokat tartottuk meg.) Ugyanakkor - legalábbis egyszerűbb programszervezés esetén - az  $r_{ki}^{ab}$  és  $s_{kij}^{abb}$ oefficiensek bonyolultsága miatt éppen a kiegészítő tagok számítása a leggépidőigényesebb. Sikerült azonban megállapítanom, hogy a gyakorlatban általában el lehet hagyni a gépidőigényes

$$\sum_{i=1}^n r_{ki}^{ab\hat{b}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j; i, j \neq k)}}^n s_{kij}^{abb} |b_i\rangle \langle b_j| \quad (130)$$

tagokat. A IV. Fejezetben leírt levezetésnek megfelelően ezek a tagok abból származnak, hogy a (124) általánosított Brillouin-tételben fellépő  $\langle \Psi_i(a_k \rightarrow c) | \hat{H} | \Psi \rangle$  integrál kifejtésénél figyelembe vesszük a keresett  $a_k$  pályának a párosítástól való (általában kicsiny) eltérését.

$$A = - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n A_1^2(i, k) E P_i^b \quad \text{tagot viszont feltétlenül meg kell tartani}$$

ahhoz, hogy konvergenciát kapjunk. Ez a tag a párosítástól való eltérésnek a hullámfüggvény normálására gyakorolt hatását veszi figyelembe, s ez sokkal jelentősebbnek bizonyult. (Mint már említettem, az általánosított Brillouin-tételben a  $-E \langle \Psi_i | \Psi \rangle$  tag a normálási integrál variációjával kapcsolatban lép fel.) Ugyanakkor (129) szóbanforgó tagjának megtartása csak jelentéktelen számítási munkát igényel, s így semmi nehézséget nem okoz.

Bár szigorúan nem igazolható, hogy az eljárásnak ilyen egyszerűsítése nem vezethet konvergencia-nehézségekre, de alkalmazása esetén sem szokott olyan eset fellépni, hogy az energia az adott lépésben növekedne, s többnyire a konvergencia sebessége sem csökken le észrevehetően [Sz.11].

■ Szeretném még egyszer felhívni a figyelmet arra, hogy mindezek a kiegészítő tagok eltűnnek a végső (konvergált és párosított) megoldásra, s ezért jogunk van csak azokat megtartani közülük, amelyek a konvergencia eléréséhez valóban lényegesekek.

Ha a keresett megoldástól már nem vagyunk messze, akkor az adott pálya újraszámítása során a régiből csak kevéssé eltérő új pályát kapunk. Ilyenkor gyakran célszerű az összes  $a_i$  vagy  $b_i$  pályát egyszerre újraszámítani, vagyis úgy, hogy pl. a második pálya számításánál még nem vesszük figyelembe az első pályára kapott már nem túl jelentős korrekciót, s így tovább. Ebben az esetben ugyanis sok részletszámítást csak egyszer kell elvégezni, pl. csak egyszer kell kiszámítani az energiát, ab initio szintű számítás esetén csak egyszer kell feldolgozni a kételektronos integrálok listáját stb., stb. Ennek eredményeként egy-egy iterációs ciklus végrehajtása annyival gyorsabbá válhat, hogy ez sokszor kompenzálja azt, ha netán valamivel több ciklusra van szükség ugyanannak a konvergencia-kritériumnak az eléréséhez. Megjegyzendő, hogy a pályák ilyen egyszerre történő újraszámítása esetén a kapott pályák nem lesznek szigorúan ortonormáltak, úgyhogy a számítások folytatása előtt ortonormálni kell őket.

A gyakorlatban célszerű a teljes és az egyszerűsített változatokat egy-egy számításban belül is kombinálva alkalmazni. Ez szerencsés esetben jelentős gépidőnyereséget tesz lehetővé - bár még nem nagyon lehet minden esetre érvényes receptet adni arra vonatkozóan, hogy melyik algoritmus-változatból milyen sorrendben hány ciklust célszerű végrehajtani. Ez ugyanis többek között jelentősen függhet a vizsgált rendszertől, valamint attól, hogy milyen kiindulási hullámfüggvénnyel rendelkezünk. (Ha mód van rá, általában célszerű az EHF eljárást az UHF megoldás pályáiból indítani.)

Ab initio szintű alkalmazások esetén; mint ez más SCF módszerekénél is közismert, fontossá válik az, hogy minden iterációs lépésben csak egyszer kelljen a kételektronos integrálok listáját feldolgozni. A szokásos RHF számításoknál alkalmazott "szupermátrix" technikától [252] eltérően az EHF esetben ez csak úgy oldható meg, hogy a számítást bizonyos segéd-mátrixok képzése, a háttér-memóriában (diszken) való tárolása és ciklikus felhasználása alapján szervezzük meg. Először képezzük a  $p_j^{de}$  általánosított egyelektronos "töltés-kötés-rend" mátrixokat, amelyek definíciója a következő:

$$p_j^{de} = c_j^d c_j^{e+} \quad (d, e = a \text{ vagy } b). \quad (131)$$

Itt  $c_j^d$  a  $d_j$  pálya LCAO koefficienseiből képzett oszlopvektor. Mivel  $p_j^{ba} = p_j^{ab+}$ , a gyakorlatban elég a  $p_j^{aa}$ ,  $p_j^{ab}$  és  $p_j^{bb}$  mátrixokat képezni és tárolni minden  $j=1, 2, \dots, n$  esetére. Ezt követően a kételektronos integrálok és a  $p_j^{de}$  mátrixok felhasználásával képezzük az (56)

általánosított Coulomb és kicserélődési operátorok LCAO megfelelőit, a  $J_{j,\mu\nu}^{de}$  és  $K_{j,\mu\nu}^{de}$  mátrixokat. Ezek elemeit (v.ö. [Sz.6] (61) és (62) egyenleteit) a következő összefüggések adják meg ( $m$  a bázisfüggvények száma)

$$J_{j,\mu\nu}^{de} = \sum_{\tau=1}^m P_{j,\tau}^{ed} [\chi_{\mu} \chi_{\tau} | \chi_{\nu} \chi_{\tau}] \quad (132)$$

$$K_{j,\mu\nu}^{de} = \sum_{\tau=1}^m P_{j,\tau}^{ed} [\chi_{\mu} \chi_{\tau} | \chi_{\tau} \chi_{\nu}]$$

Mivel ezekre a mátrixokra is érvényesek a megfelelő operátorokra kapott (57) összefüggések, a gyakorlatban elég minden  $j$  esetén 6 (és nem 8)  $J$  és  $K$  mátrixot ( $J_{j,aa}^{aa}, J_{j,ab}^{ab}, J_{j,bb}^{bb}, K_{j,aa}^{aa}, K_{j,ab}^{ab}, K_{j,bb}^{bb}$ ) képezni<sup>III</sup>.

Ezeket a segédmátrixokat használjuk fel egyrészt a molekulapályákra vonatkozó egy- és kételektronos integrálok számításánál, melyek az  $E$  összen energiában valamint a  $p_{ki}^{ab}, q_k^{ab}, r_{ki}^{ab}, s_{kij}^{abb}$  koeficiensekben szerepelnek, másrészt a végső diagonalizálandó mátrixok felépítésére. Megjegyzendő, hogy a számítások ilyen megszervezése teszi lehetővé, hogy mindazokban a molekulapályákra vonatkozó kételektronos integrálokban, amelyekre szükségünk van, legalább egy pár azonos pályaindex szerepel. Megfelelő programozással el lehetett érni, hogy minden molekulapályára vonatkozó integrált csak egyszer kelljen kiszámítani, mert rögtön felhasználjuk mind az  $E$  összen energiához, mindpedig valamennyi olyan  $q_k$  és  $r_{ki}^{ab}$  koeficiens számításához, amelyben az adott integrál fellép. (A  $p_{ki}^{ab}$  és  $s_{kij}^{abb}$  koeficiensek számításánál az olyan vektorokat, mint pl.  $J_{j,aa}^{aa} c_k^a$  lehetett többször felhasználni.) Ilyen programszervezés mellett ab initio szinten a (130) tagok elhagyása gyakran nem jelent olyan jelentős gépidő-nyereséget, hogy az egyszerűsített algoritmus alkalmazása indokolt lenne.

Három, az EHF egyenletek megoldására szolgáló számítógép-programot és több kapcsolódó programot készítettem el az MTA CDC-3300 típusú számítógépére<sup>III</sup>. Az EHF programok közül első volt egy négyelektronos

<sup>III</sup> Programozástechnikailag természetesen nem megyünk végig tagról tagra a (132)-ben definiált összegeken, hanem azt vizsgáljuk, hogy az adott integrál (a kételektronos integrálok ismert szimmetriatulajdonságait is figyelembe véve) mely  $J$  illetve  $K$  mátrixelemekhez ad hozzájárulást, s ehhez mely  $P$  mátrixelemekkel meg megszorozni.

<sup>III</sup> Az ab initio szintű programokat a Ljubljana-i Egyetem CYBER típusú számítógépére is adaptáltam és összekötöttem az ott használatban lévő "GAUSSIAN 70" programrendszer integrálszámító részével is.

PPP<sup>≡</sup> szintű program, ezt követte egy általános ZDO<sup>≡</sup> szintű program (ennek elkészítésében Kertész Miklós is részt vett), majd egy univerzális, ZDO és ab initio szinten egyaránt alkalmazható program<sup>≡</sup>. Az első két program viszonylag egyszerű szervezésű volt, a fent vázolt programszervezési megoldásokat a harmadik, ab initio szinten is használható programban alkalmaztam.

Az általam készített kapcsolódó programok közül említésre érdemes a négyelektronos ZDO szintű teljes CI program, a pályánkénti optimalizáció algoritmusát [Sz.2] alkalmazó két ZDO szintű UHF program, elsősorban pedig az ab initio számítások céljára szolgáló "gaussian lobe" integrálprogram valamint RHF-UHF program. (Ez utóbbival a szokásos eljárás és a pályánkénti optimalizáció egyaránt végrehajtható.)

Az EHF egyenletek bonyolultsága rendkívül élesen vetette fel a kifejezések és programozásuk ellenőrzésének kérdését. Az egyenletek ellenőrzésével kapcsolatban elvégzett munka egy részét vázoltam az előző fejezetekben. A képletek közvetett ellenőrzését jelentette az is, hogy több esetben a disszertációban alkalmazott formalizmustól független módon (az EHF hullámfüggvénynek a teljes CI sajátvektorokra való felbontása alapján [Sz.12]) is meggyőződtem az összenergia számításának helyességéről. Ezenkívül néhány esetben ellenőriztem azt is, hogy a kapott megoldáshoz valóban energiaminimum tartozik. A három EHF program közül a második és harmadik tesztelését részben az előbbieik eredményeire támaszkodva lehetett végrehajtani. Az ab initio szintű program tesztelését oly módon végeztem el, hogy egy már megoldott ZDO szintű problémából a bázisfüggvények

≡ PPP: A Pariser, Parr és Pople nevéhez fűződő,  $\pi$ -elektronrendszerek SCF szintű leírására szolgáló közismert szemiempirikus integrálközelítési séma.

≡ ZDO: zero differential overlap - zérus differenciális átfedés. A  $\pi$ -elektronos PPP és az összvegyértékelektronos CNDO (complete neglect of differential overlap - a differenciális átfedés teljes elhanyagolása) szemiempirikus módszerekben alkalmazott integrálközelítés, amely során elhanyagolunk minden olyan átfedési és két-elektronos integrált, amelyben két különböző bázisfüggvény által alkotott átfedési sűrűség szerepel:  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ ;  $[\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l] = \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{ik}$ .

≡ Ezen a helyen köszönetet tartozom mondani Neszmélyi Andrásnak, Kertész Miklósnak és Suhai Sándornak egy-egy eljárás részprogramjáért, ill. Suhai Sándornak és Kertész Miklósnak a CNDO/2 szintű RHF és a PPP szintű RHF-UHF programok használatáért. Köszönettel tartozom továbbá Tóth Károlynak (MTA SzTAKI) és más kollegáknak a programozástechnikai és software kérdésekben adott tanácsokért.



nemszinguláris lineáris transzformációjával egy formálisan *ab initio* szintű problémát szimuláltam<sup>3</sup>. Ez az általam javasolt ellenőrzési módszer természetesen bármilyen más bonyolult kvantumkémiái formalizmus programozásánál is hasznos lehet.

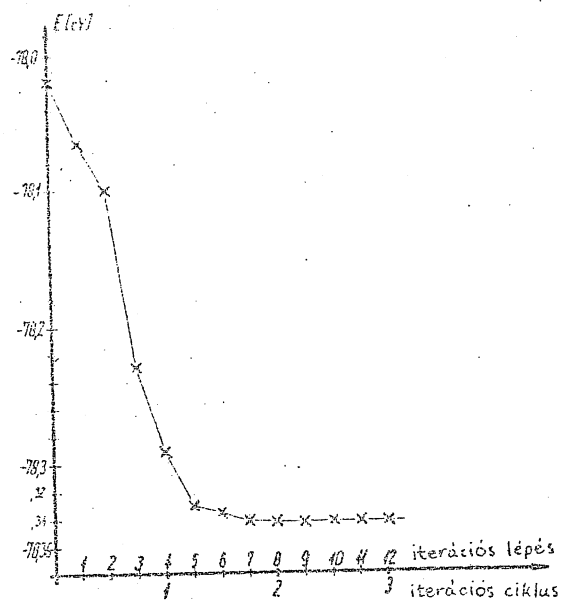
#### V.2. Négyelektronos összehasonlító számítások.

Mint már említettem, munkám elsősorban módszertani jellegű volt, s ezért az elvégzett alkalmazások többsége sem elsősorban egy-egy konkrét molekula elektronszerkezetének behatóbb vizsgálatát célozta, hanem sokkal inkább azt, hogy választ kapjunk az EHF módszerrel kapcsolatos különböző módszertani kérdésekre. Ilyenek voltak például a módszer konvergencia-tulajdonságainak valamint a hullámfüggvények szimmetriájával kapcsolatos kérdéseknek (v.ö. II.6.pont) gyakorlati vizsgálata. A számítások legfontosabb célja pedig az EHF módszer, illetve a többi, rokon egyelektron-módszer teljesítőképségének összehasonlítása volt. (A különböző egyelektron-módszerek - RHF, UHF, UHF utólagos spinprojekcióval, EHF - közötti kapcsolat elvi kérdéseit a Bevezetésben részletesen tárgyaltam.)

Ahhoz, hogy meg tudjuk ítélni azt, hogy az EHF módszer, illetve más DODS módszerek milyen mértékben alkalmasak a korrelációs probléma tárgyalására, célszerű volt olyan modell-rendszerekre is végezni ilyen összehasonlító számításokat, amelyekre meg lehetett oldani a teljes CI problémát is. Erre néhány ZDO szintű modell esetén volt mód. A teljes CI probléma megoldása ezeknél a rendszereknél azt jelenti, hogy megkapjuk az adott bázis és integrál-meghatározási séma által meghatározott (PPP vagy CNDO/2 szintű) modell-Hamilton-operátor egzakt sajátértékeit és sajátfüggvényeit. Így a különböző közelítő módszerek által adott energiaértékeket nemcsak egymással, hanem az adott modell keretein belül egzakt megoldással is össze tudjuk vetni, s a hullámfüggvényeket is kifejthetjük az egzakt sajátfüggvények összegeként.

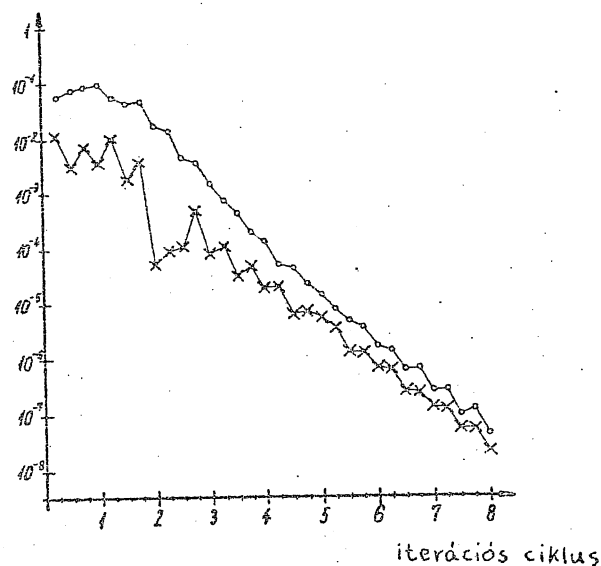
Az EHF módszer első alkalmazásait négyelektronos PPP (majd CNDO/2) szintű modell-rendszerekre hajtottam végre. Ezt a választást több szempont is indokolta. Egyrészt négy elektron esetén a szükséges programozási

<sup>3</sup> Ha kiszámítjuk az új bázisra vonatkozó egy- és kételektronos integrálokat, s a pályakoefficienseket is megfelelően átszámítjuk, úgy minden skalár mennyiség (pl. az energia vagy az EHF egyenletekben szereplő összes koefficiens) invariáns marad, míg a különböző mátrixok és vektorok könnyen visszatranszformálhatók az eredeti ZDO bázisba, és így összevethetők a közvetlenül ZDO szinten számított megfelelőjükkel.



## 2. Ábra

Az EHF összenergia konvergenciája transz-butadién  $\pi$ -elektronjaira végzett PPP parametrizációjú számítás során. Induló közelítésként az UHF pályák szolgáltak. (Egy iterációs ciklus 4 lépésből áll, amelyek mindegyike egy-egy pálya optimalizálását jelenti.)



## 3. Ábra

Az EHF eljárás konvergenciája transz-butadién  $\pi$ -elektronjaira végzett PPP számítás során. Induló közelítésként az UHF pályák szolgáltak.

-o-o- A  $E$ -mátrix-elemek maximális változása egy teljes iterációs ciklusban;

-x-x- az adott lépésben kapott új pálya eltérése a párositástól.

(A függőleges tengelyen a lépték logaritmikus.)

munka még nem volt túl nagy volumenű, s ugyanakkor az eredmények már érdemi információt szolgáltatottak az EHF módszerre vonatkozóan. Másrészt négy elektron volt az a legnagyobb elektronszám, amelyre az adott számítógépes körülmények mellett még meg tudtam oldani a teljes CI problémát is, s így végre tudtam hajtani a közelítő és egzakt hullámfüggvények említett összehasonlítását.

A PPP integrálközelítési séma kétféle parametrizációjával is végeztem összehasonlító számításokat transz-butadién molekula  $\pi$ -elektron-rendszerére. Az egyik esetben ("A" parametrizáció) a  $\beta$ -integrálokat úgy vettem fel, hogy  $\beta = -2,39$  eV a szomszédos szénatomokra és 0 különben. A másik esetben ("B" parametrizáció) a  $\beta$ -integrálok az átfedéssel voltak arányosak. A  $\gamma$ -integrálokat mindkét esetben a szokványos Mataga-Nishimoto képlettel számítottam. A további részleteket (alkalmazott paraméterek, koordináták stb.) l. [Sz. 9,11,12]-ben.

Először az "A" parametrizációval végzett számításokra [Sz.9] térek röviden ki. Erre a modellre igen nagyszámú kiindulási hullámfüggvény alkalmazásával végeztem EHF számításokat, és az eredmények alapján több általánosan is érvényes következtetést sikerült levonnom. A legfontosabb eredményeket az I.Táblázatban foglalom össze. A különböző SCF módszerek esetén kapott pályákat a II.Táblázatban mutatom be. (Az "EHF lokális minimum" jelzésű hullámfüggvény értelmezésére később kitérek.) Az EHF módszer konvergencia-tulajdonságait a 2. és 3. Ábra szemlélteti. Ezek az ábrák nemcsak az adott rendszerre jellemzőek, hanem általában reprezentatívak a pályánkénti optimalizációval végzett EHF számításokra.

Az RHF hullámfüggvény az elektron-összenergiának 98,3 %-át adja, ami megfelel az RHF módszerre tipikus értékeknek. Ugyanakkor az RHF hullámfüggvény átfedése az egzakttal csak 0.93, vagyis az RHF hullámfüggvény a CI sajátfüggvényeknek olyan keveréke, amelyben az egzakt alapállapot sulya mindössze 86,4 %. Érdekes, bár tulajdonképp nem meglepő, hogy az UHF hullámfüggvény energiája ugyan alacsonyabb az RHF energiánál, de átfedése az egzakt alapállapot hullámfüggvényével jóval kisebb, mint az RHF hullámfüggvényé. Az energianyereség onnan származik, hogy az egydetermináns hullámfüggvény kifejtésében a legmagasabb energiájú CI sajátfüggvények viszonylagos sulya csökken, s ez tulkompenzálja azt, hogy megjelenik egy jelentős triplett komponens: az UHF hullámfüggvény átfedése a legalsó (-76,634 eV) triplett CI sajátfüggvénnyel 0,5401, ami 29,2 %-os viszonylagos sulynak felel meg. Az egy DODS determinánssból álló UHF hullámfüggvény variációs optimalizálása mintegy

### I. Táblázat

Különböző módszerek összehasonlítása transz-butadién  $\pi$ -elektronjaira végzett PPP parametrizációjú számítások esetén. ("A" parametrizáció.)

Módszer	$\pi$ -elektron- összegenergia [eV]	A korrelációs energia figye- lembe vett %-a	Atírdás az egzakt (teljes CI) hullámfügg- vényre
RHF	-77,09700	0	0,92954
UHF	-77,38789	21,4	0,80500
EHF lokális minimum	-77,82041	53,1	0,93696
UHF utólagos spinpro- jekcióval	-78,01878	67,7	0,97953
EHF	-78,34163	91,4	0,99085
teljes CI (egzakt az adott modell esetén)	-78,45836	100	1

a/A projicionált hullámfüggvények  $i$ -re való normálása után.

### II. Táblázat

Transz-butadién  $\pi$ -elektron-pályái különböző egyelektron-módszerek használata esetén. (A PPP integrálközelítés "A" parametrizációja.)

Módszer	i	pályakoefficiensek				$\lambda_1$	$\lambda_2$
		$a_{1,i}$	$b_{1,i}$	$a_{2,i}$	$b_{2,i}$		
RHF	1	0,3980		-0,5844		1	1
	2	0,5844		-0,3980			
	3	0,5844		0,3980			
	4	0,3980		0,5844			
UHF <sup>a/</sup>	1	0,3019	0,4460	-0,2977	-0,7883	0,9284	0,6611
	2	0,6978	0,4723	-0,5038	-0,1903		
	3	0,4723	0,6978	0,1903	0,5038		
	4	0,4460	0,3019	0,7883	0,2977		
EHF lokális minimum	1	0,6104	0,1899	0,6811	-0,3569	0,7181	-0,7181
	2	0,3569	0,6811	0,1899	-0,6104		
	3	0,3569	0,6811	-0,1899	0,6104		
	4	0,6104	0,1899	-0,6811	0,3569		
EHF	1	0,2324	0,4894	-0,2229	0,8104	0,7749	-0,5114
	2	0,7593	0,3605	-0,5224	0,1437		
	3	0,3605	0,7593	0,1437	-0,5224		
	4	0,4894	0,2324	0,8104	-0,2229		

a/ A pályák párosítása után.

az ezek között a tényezők közötti legjobb kompromisszum megkeresésének felel meg.

Ha az UHF hullámfüggvényt spinprojekciónak vetjük alá, nagymértékű javulást kapunk mind az energia, mindpedig az egzakt alapállapotbeli hullámfüggvénnyel való átfedés vonatkozásában, mivel valamennyi triplet és kvintett komponenst annihiláljuk. Az EHF módszer alkalmazása további jelentős javulást eredményez, hiszen ebben az esetben magát a spinprojiccionált hullámfüggvényt optimalizáltuk. Az EHF módszer ennél a modellnél a korrelációs energia 91,4 %-át veszi figyelembe, s az EHF hullámfüggvény átfedése az egzakttal 0,99 körül van. (A spinprojiccionált hullámfüggvényeket a CI függvényekre való felbontás vizsgálata előtt természetesen 1-re kellett normálni.)

Az RHF hullámfüggvény az EHF egyenleteknek egy partikuláris megoldását adja, amely azonban nyeregpont és nem minimum jellegű. Ennek következtében a pályánkénti optimalizáción alapuló EHF eljárás soha nem konvergált be az RHF megoldáshoz. Sőt, ha az EHF eljárást az RHF megoldás közvetlen közeléből vagy akár gyakorlatilag magából az RHF megoldásból indítottam, megfelelően alacsony konvergencia-kritérium alkalmazása esetén a hullámfüggvény lassan elhagyta a nyeregpont környezetét és az eljárás egy valódi minimumhoz konvergált. Ezt a jelenséget más rendszerek-nél is megfigyeltem, sőt pl. fulvén (1. V.3.pont) esetén fel is használtam arra, hogy megkeressem az RHF-hez hasonló szimmetriájú EHF megoldást, amelyhez az adott esetben csak lokális minimum tartozott és így nehezen volt megtalálható.

A transz-butadién molekula a  $C_{2h}$  pontcsoport szimmetriájával rendelkezik.  $\pi$ -elektron modellünkben ez azt jelenti, hogy a hullámfüggvénynek vagy szimmetrikusnak vagy antiszimmetrikusnak kell lennie, ha egyidejűleg felcseréljük egymással a két szélső ( $C_1$  és  $C_4$ ) valamint a két belső ( $C_2$  és  $C_3$ ) szénatomot. Az egzakt alapállapotnak megfelelő teljes CI hullámfüggvény szimmetrikus szingulettnek bizonyult, s a projiccionálatlan UHF hullámfüggvény kivételével minden SCF hullámfüggvénynek is ez volt a szimmetriája.

Az RHF esetben maguk az egyelektron-pályák szimmetriaadaptáltak, vagyis vagy szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak (II. Táblázat). Az UHF és EHF pályák is rendelkeznek bizonyos szimmetria-tulajdonságokkal: a szimmetria-transzformáció felcseréli egymással az  $a_1$  és  $b_1$  illetve az  $a_2$  és  $b_2$  pályákat. Az UHF hullámfüggvény azonban sem nem szimmetrikus, sem nem antiszimmetrikus, mivel a pályáknak ez a felcserélése azt jelenti,

### III. Táblázat

Különböző módszerek összehasonlítása transz-butadién  $\pi$ -elektronjaira végzett kétféle parametrizációjú PPP számítások esetén.

Módszer	A korrelációs energia figyelembe vett %-a		Átfedés az egzakt teljes CI hullámfüggvénnyel	
	"A" para- metrizáció	"B" para- metrizáció	"A" para- metrizáció	"B" para- metrizáció
RHF	0	0	0,930	0,941
UHF	21,4	8,3	0,805	0,856
UHF utólagos spinpro- jekcióval	67,7	47,6	0,980	0,971
EHF	91,4	86,3	0,991	0,987
teljes CI	100	100	1	1

### IV. Táblázat

Különböző módszerek összehasonlítása ciklobutadiénre végzett PPP számítások ("B" parametrizáció) esetén

Módszer	$\pi$ -elektron-összener- gia [eV]	A $\pi$ -elektron-össz- energia hibája [eV]	Átfedés az egzakt (teljes CI) hullám- függvénnyel
RHF	-79,350364	2,389109	0,677
UHF	-81,206897	0,532576	0,683
UHF utólagos spinprojekcióval	-81,539346	0,200127	0,993
EHF	-81,739410	0,000063	0,9999986
teljes CI	-81,739473	0	1

### V. Táblázat

Különböző módszerek összehasonlítása a B-H molekula CNDO/2 modelljére.  
( $R_{BH}=1,2 \text{ \AA}$ )

Módszer	Összenergia <sup>a/</sup> [at.egys.]	Átfedés az egzakt (teljes CI) hullámfüggvénnyel
RHF	-3,984003	0,99654
EHF	-3,993118	0,999990
teljes CI	-3,993120	1

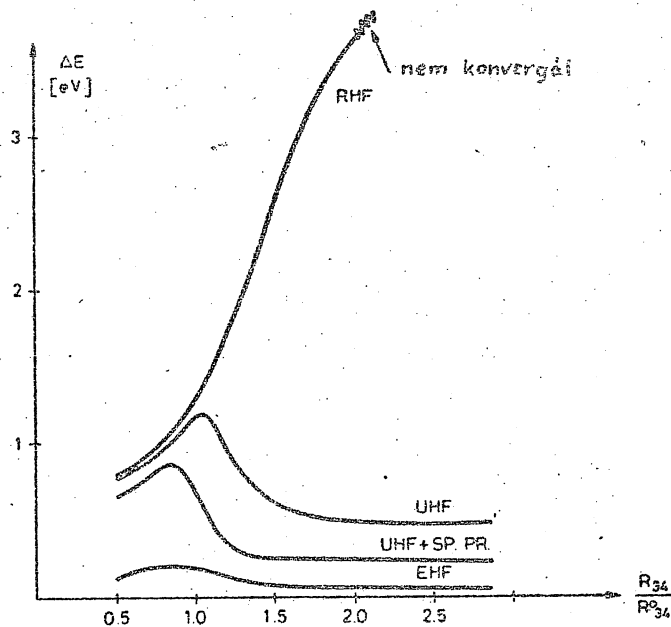
<sup>a/</sup> Az 1,322971 at. egys. mag-mag tasztási energia figyelembevételével.

hogy felcseréljük az  $\alpha$  és  $\beta$  spineket az egydetermináns hullámfüggvényben. Az EHF (és a spinprojiccionált UHF) hullámfüggvény viszont nem egy determináns, hanem hat determináns olyan lineáris kombinációja, amely a Sanibel-koefficiensek (20) szimmetriája miatt invariáns az  $\alpha$  és  $\beta$  spinek felcserélésére. Ennek megfelelően az EHF hullámfüggvény korrekt térbeli szimmetriával rendelkezik, bár az egyedi egyelektron-pályák nem szimmetria-adaptáltak. Ez jelentősen megnöveli a hullámfüggvény flexibilitását.

Könnyű belátni, hogy az EHF hullámfüggvénynek ez a szimmetriája a Popov [92] és Gerratt [93] által vizsgált második esetnek (l. a II.6. pontot) felel meg [Sz.11]. Valóban,  $\pi$ -elektron szinten kételemű szimmetriacsoporttal rendelkezünk, úgyhogy az egységelem ennek felező alcsoportja. Bizonyos kiindulási hullámfüggvények választása esetén sikerült megtalálnom azt az EHF megoldást is, amelyre maguk az egyelektron-pályák szimmetria-adaptáltak, s így a Popov és Gerratt által tárgyalt első esetnek felel meg. Ennek a hullámfüggvénynek az energiája számottevően magasabb, s az energia-hiperfelületen egy lokális minimumnak felel meg. Ez a hullámfüggvény - melyet a táblázatokban "EHF lokális minimumként" tüntettem fel - azzal az érdekes tulajdonsággal is rendelkezik, hogy a két pályapárhoz tartozó  $\lambda$  átfedési integrálok abszolút értéke egyforma. Ez azonban véletlen abban az értelemben, hogy a molekula szimmetriáján kívül az alkalmazott parametrizációnak is következménye. (Ha a molekula szimmetriáját megőrizve kicsit megváltoztattam az alkalmazott ionizációs potenciálokat, a két  $|\lambda|$  érték erre a megoldásra is különbözőnek adódott [Sz.NP].) Szeretném hangsúlyozni, hogy az egyforma  $|\lambda|$ -ek ellenére ennek a hullámfüggvénynek semmi köze sincs a Ladik-Martino-féle "egy  $\lambda$ " közelítéshez (l. II.11.pont). Erre a kérdésre, s a lokális minimum néhány további érdekes tulajdonságára [Sz.9]-ben részletesen kitértem.

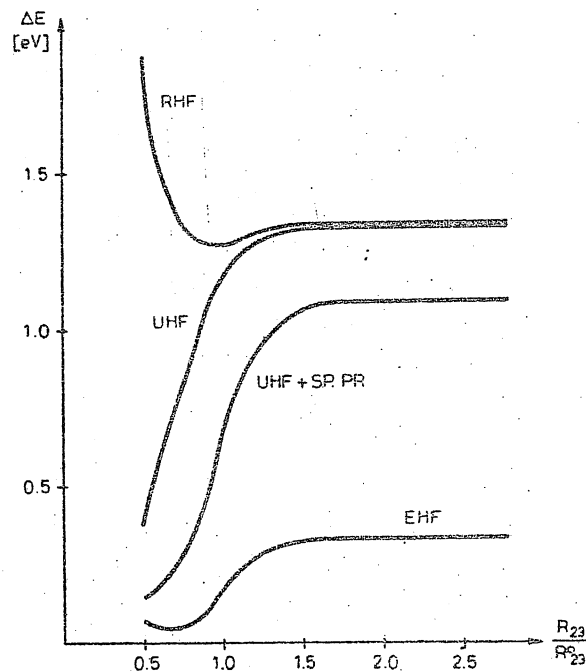
A transz-butadién molekulára kapott hullámfüggvények szimmetriájával kapcsolatban érdemes még megjegyezni, hogy az említett két korrekt szimmetriájú megoldás valamelyikét kaptam meg akkor is, ha szimmetriasértő (akár véletlenszámgenerálással előállított) kiindulási hullámfüggvényeket alkalmaztam, vagyis ebben az esetben térbeli "szimmetria-dilemma" nem lépett fel.

A  $\beta$ -integráloknak másik, a szénatomok  $2p_z$  pályáinak átfedésével arányos parametrizációját ("B" parametrizáció) azért alkalmaztam, hogy vizsgálhassam a magtávolságok folytonos változtatásának hatását a különböző egyelektronos módszerek viselkedésére [Sz.12]. A III.Táblázatban a kétféle parametrizációval kapott legfontosabb eredményeket



#### 4. Ábra

A különböző egyelektron-módszerekkel kapott  $\pi$ -elektron-összenergia hibája (a teljes CI értéktől való eltérés) az egyik szélső kötés hosszának függvényében transz-butadiénre végzett PPP számítások során.



#### 5. Ábra

A különböző egyelektron-módszerekkel kapott  $\pi$ -elektron-összenergia hibája (a teljes CI értéktől való eltérés) a középső kötés hosszának függvényében transz-butadiénre végzett PPP számítások során.



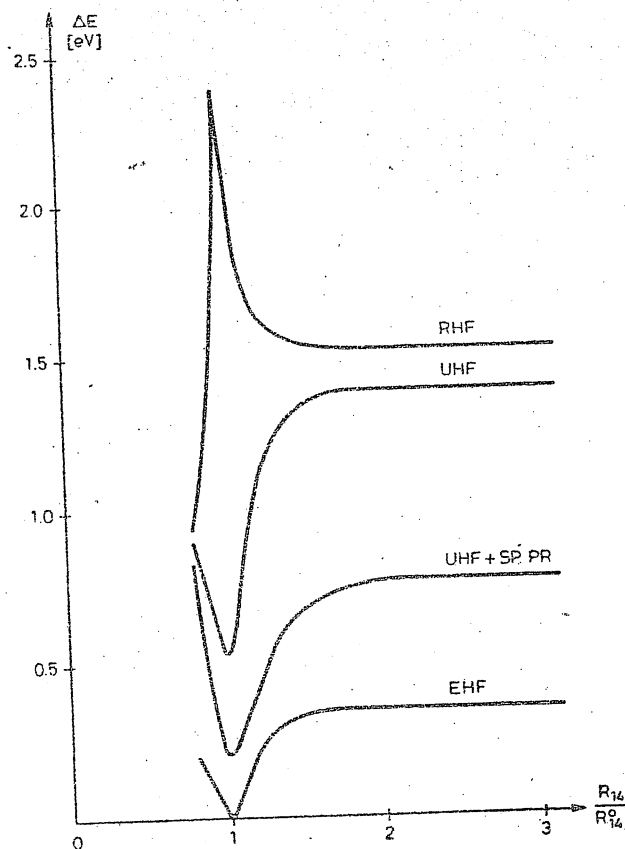
hasonlítom össze az egyensúlyi magtávolság esetére. Látható, hogy a parametrizáció megváltoztatása csak a számértékeket befolyásolja, de a tendenciákat nem.

A 4. és 5. Ábra azt mutatja, hogy hogyan változik a  $\pi$ -elektron összenergia hibája (a modell keretein belül egzakt teljes CI értéktől való eltérés), ha a butadién molekula egyik szélső ( $C_3-C_4$ ) illetve a középső ( $C_2-C_3$ ) kötésének hosszát széles határok között változtatjuk.  $R_{34}^0 = 1,34 \text{ \AA}$  illetve  $R_{23}^0 = 1,47 \text{ \AA}$  az egyensúlyi magtávolságok, vagyis mindkét görbén az egyensúlyi konfiguráció az abszcissza 1-es értékének felel meg.

Mint várható, az RHF módszer esetén az energia hibája rendkívül gyorsan nő a magtávolsággal, ha a rendszerből egy olyan centrumot távolítunk el, amelyen egy elektron van, majd egy bizonyos magtávolság után az RHF eljárás nem is konvergál (4. Ábra). ~~Feltűnik, hogy a korrelációs energia hasonló gyors növekedése lép fel, ha a rendszer két zárt-héju része közötti távolság kicsivé válik (5. Ábra).~~ Ez utóbbi azonban valószínűleg az alkalmazott modell és parametrizáció következménye (pl. a PPP sémában a bázispályákat minden magtávolságnál ortogonálisnak tekintjük).<sup>§</sup> Érdekes, hogy az UHF módszerrel kapott energia hibája mindkét esetben épp abban az irányban csökken számottevően, ahol az RHF módszer által adott eredmények rendkívül rosszá válnak, míg az UHF görbék a másik határesetben csak alig valamivel mennek az RHF görbék alatt. A várakozásnak megfelelően az UHF utólagos spinprojekcióval (UHF+SP.PR) módszer által adott eredmények jobbak mint az UHF módszerrel kapottak; a görbék alakja ugyanakkor teljesen hasonló. Az EHF módszer minden távolságnál számottevően kisebb hibát ad, mint a többi egyelektron-módszer, vagyis teljesítőképessége a magtávolságoktól függetlenül számottevően jobbnak bizonyult.

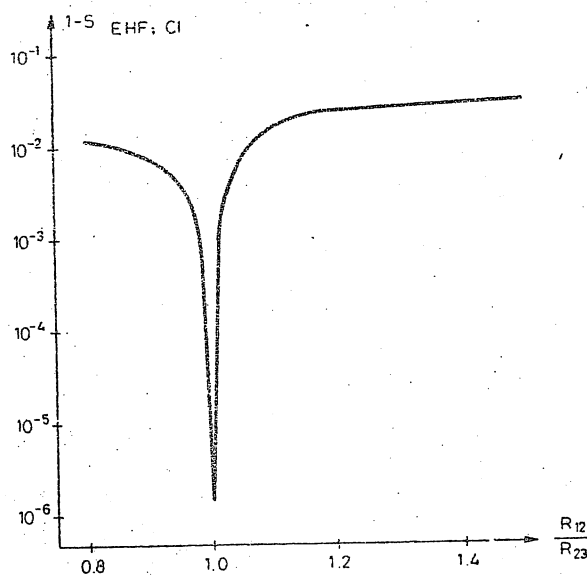
Ugyanilyen vizsgálatokat végeztem ciklobutadién molekula  $\pi$ -elektron modelljére is [Sz.12]. Egyensúlyi konfigurációnak szabályos négyzet alakot vettem fel  $1,4 \text{ \AA}$  kötéshosszal. A különböző módszerek által adott eredmények összehasonlítása a IV. Táblázatban látható. (Az "A" parametrizáció alkalmazása esetén is ugyanilyen jellegű eredményeket kaptam

§ Ezek az eredmények mindazonáltal ismételten felhívják a figyelmet arra, hogy mivel a korrelációs energiát az RHF és az egzakt energia-értékek közötti különbségként definiáljuk, ez a mennyiség egy olyan közelítő módszerrel van kapcsolatban, melynek teljesítőképessége esetenként számottevően változhat. Ezért nem lenne helyes túl sok közvetlen fizikai értelmet rendelni a korrelációs energia fogalmához.



6. Ábra

A különböző egyelektron-módszerekkel kapott  $\pi$ -elektron-összenergia hibája (a teljes CI értéktől való eltérés) az  $R_{14}=R_{23}$  kötéshossz függvényében ciklobutadiénre végzett PPP számítások során.



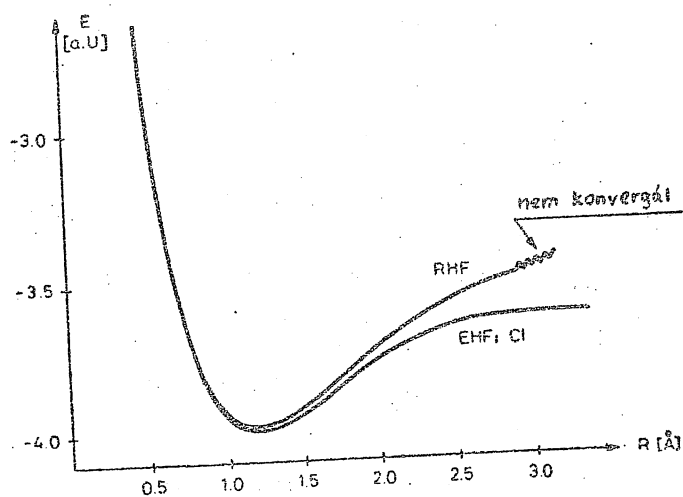
7. Ábra

Az EHF és teljes CI hullámfüggvények átfedésének 1-től való eltérése ciklobutadién PPP modelljére a téglalap oldalai közötti arány függvényében. (A függőleges tengelyen a lépték logaritmikus.)

[Sz.11].) A 6.Ábra a különböző egyelektron-módszerek által adott  $\pi$ -elektron-összenergia hibáját mutatja be arra az esetre, ha a derékszögi kötősszögeket megtartva a négyzetet téglalappá torzítjuk.

Valamennyi görbe jellegzetes viselkedést mutat az  $R_{14}/R_{14}^0 = 1$  pont közelében, ahol a rendszer szabályos négyzet alakú: az elektron-összenergia hibája maximumon megy át az RHF esetben és minimumon a többi vizsgált módszer esetén. Az RHF hullámfüggvény minden kötéstávolságnál csak az egyik "Kekulé-szerkezetnek" felel meg, így érthetően nagy hibát ad ott, ahol a téglalap oldalai közel egyformák (részletesebben l. [Sz.12]-ben). Magában abban a pontban, ahol a rendszer szabályos négyzetté válik, ez a szokásos betöltési séma alkalmazásával kapott RHF hullámfüggvény nem is felel meg a négyzet szimmetriájának, hanem csak a torzult konfigurációk alacsonyabb szimmetriájának<sup>3</sup>. Nem sikerült ilyen egyszerű, szemléletes magyarázatot találni arra, hogy a DODS típusu hullámfüggvények által adott  $\pi$ -elektron összenergia hibája miért csökken a magasabb szimmetriájú pont közelében. Ebben az esetben is érvényes az, hogy az UHF hullámfüggvénynek nincs szigorú értelemben vett térbeli szimmetriája, míg a spinprojiccionált UHF és az EHF hullámfüggvények megfelelő térbeli szimmetriával rendelkeznek. (Szimmetriájuk - a transz-butadién esetéhez hasonlóan - a Popov és Gerratt által vizsgált 2. esetnek felel meg.) Különleges jelenség az, hogy az EHF hullámfüggvény majdnem teljesen azonosá válik az egzakt teljes CI megoldással a legnagyobb szimmetriájú pontban. A 7.Ábra azt mutatja be, hogy mennyire tér el az egységtől az EHF és a teljes CI hullámfüggvények átfedése. Látható, hogy ez a mennyiség

<sup>3</sup> Ez a "szimmetria-dilemma" tipikus esete. Ha ugyanis megkivánjuk, hogy az RHF hullámfüggvény megfeleljen a rendszer teljes szimmetriájának abban a szinguláris pontban is, ahol a szimmetria ugrásszerűen magasabbá válik, akkor meghatározott esetekben e pontban egy másik, általában magasabb energiájú RHF megoldást kapunk, s az RHF energia-görbe szakadásossá válik [242]. Az adott esetben a négy atompályából a szimmetria-csoport két egydimenziós és egy kétdimenziós reprezentációjának bázisfüggvényei építhetők fel. (Az utóbbihoz Hückel szinten degenerált pályae energiák tartoznak.) A szokásos betöltési séma mellett az egyik egydimenziós reprezentációnak megfelelő pálya és a kétdimenziós reprezentáció bázisfüggvényei közül az egyik van két-két elektronnal betöltve. Ez a betöltési mód a két "Kekulé-szerkezet" közül az egyiknek felel meg, és az így kapott hullámfüggvény folytonosan megy át a téglalap-alaknak megfelelő RHF hullámfüggvénybe. Ezzel szemben csak akkor kapunk olyan RHF hullámfüggvényt, amely megfelel a négyzet szimmetriájának, ha vagy a két egydimenziós reprezentáció bázisfüggvényeit töltjük be, vagy a kétdimenziós reprezentáció mindkét bázisfüggvényét.



### 8. Ábra

A B-H molekula CNDO/2 parametrizációval számított potenciálgörbéi. Az EHF és az adott parametrizáció mellett egzakt teljes CI görbék nem megkülönböztethetők.

- amely mintegy a hullámfüggvény "hibájának" mértéke - az  $R_{14}/R_{14}^0 = 1$  pont közelében kb. négy nagyságrendet csökkenve  $1,4 \cdot 10^{-6}$ -ra zuhan<sup>2</sup>. A szabályos négyzet-alak esetén az EHF hullámfüggvény olyan közel van a teljes CI hullámfüggvényhez, hogy meg kellett bizonyosodnom arról, vajon a köztük való eltérés nem csak látszólagos-e. Sikerült azonban megállapítanom, hogy a IV. Táblázatban szereplő energiaértékek minden kiírt értékes jegyre megbízhatóak, így az EHF és CI eredmények közötti igen csekély eltérés még szignifikáns, s nem csak a kerekítési hibák következménye [Sz.12].

Láthatóan az EHF módszer "antiferromágneses" jellegű spinszatelési sémája (l. II. Fejezet) a parametrizációtól függetlenül rendkívül alkalmasnak bizonyult e tipikusan antiaromás molekula  $\pi$ -elektron-szerkezetének leírására. Hasonló eredményeket kaptam [Sz.NP] a másik két közismert négyelektronos antiaromás rendszer, a ciklopropenil anion és a ciklopentadienil kation  $\pi$ -elektronjai esetén is. Érdekes, hogy EHF és teljes CI számításaim szerint szabályos háromszög illetve ötszög alakú konfiguráció esetén mindkét rendszer  $\pi$ -elektron alapállapota triplet, a legalsó szingulett állapot pedig kétszeresen degenerált. Ennek alapján várható, hogy az első szingulett állapotban mindkét gyökion torzult konfigurációval rendelkezik. (A ciklobutadién alapállapota ezzel szemben szimmetrikus nemdegenerált szingulett.)

Hasonló összehasonlító számításokat végeztem a 4 vegyértékelektronnal rendelkező BH molekulára az integrálok CNDO/2 parametrizációját alkalmazva. A 8. Ábra a molekula RHF, EHF és teljes CI módszerrel számított potenciálgörbéit mutatja. Az V. Táblázat az összen energiára és hullámfüggvényre vonatkozó legfontosabb mennyiségeket tartalmazza az egyensúlyihoz közeli  $R = 1,2 \text{ \AA}$  magtávolság esetére. Az UHF módszerrel viszonylag nagy magtávolságokig ( $\sim 1,9 \text{ \AA}$ ) nem lehetett az RHF hullámfüggvénytől eltérő megoldást találni, ezért csak néhány pontban végeztem UHF számításokat.

Látható, hogy az adott parametrizáció mellett a korrelációs energia viszonylag kicsi, természetesen a nagy magtávolságok esetét kivéve, ahol fellep az RHF módszerre jellemző disszociációs probléma. Minden véges magtávolságnál az EHF hullámfüggvények és energiák rendkívül közel vannak - bár a ciklobutadién esetéhez hasonlóan nem azonosak - az egzakt teljes CI eredményekhez. (Az V. Táblázatban bemutatott értékek ebben a vonatkozás-

<sup>2</sup> Az "A" parametrizáció esetén ez az érték  $1,2 \cdot 10^{-6}$  [Sz.11].

ban is reprezentatívak.) Vagyis az adott modell keretein belül az EHF módszer gyakorlatilag tökéletesen leírja a konjugációt. (A végtelen magtávolság határesetében az EHF és teljes CI eredmények össze is esnek.)

Ezre a molekulára az EHF módszer - sőt a nagy magtávolságok esetét kivéve tulajdonképpen már az RHF módszer is - meglepően jó (az egzakt teljes CI értékektől kevéssé eltérő) eredményeket adott. Az a CNDO/2 parametrizáció tulajdonságain kívül valószínűleg a vizsgált rendszer egy különleges tulajdonságának is következménye. Ugyanis minden magtávolságnál az összes alapállapotbeli hullámfüggvényre, beleértve a teljes CI hullámfüggvényt is, a bór atom három  $2p$  pályája közül a két  $\pi$ -szimmetriájú (vagyis amelyek a B-H kötésre merőleges irányoknak felelnek meg) teljesen üresnek bizonyult. Ezáltal az eredeti 4 elektront és 5 atompályát tartalmazó probléma gyakorlatilag 4 elektron és 3 atompálya esetére redukálódik, s így lényegében a teljes CI hullámfüggvény sokkal kevesebb szabad paramétert tartalmaz.

Ezeknek a számításoknak a célja nem a kísérleti eredményekkel való összevetés volt, hanem az, hogy összehasonlítsam a különböző egyelektron-módszerek által adott eredményeket az adott CNDO/2 modell esetén egzakt teljes CI értékekkel. Meg lehet jegyezni azonban, hogy az egyensúlyi magtávolság (a potenciálgörbe minimumának helye) igen jól egyezik a kísérleti  $1,23 \text{ \AA}$ -os értékkel, míg a disszociációs energia (a minimum mélysége) még az EHF és a teljes CI esetben is rendkívül nagy,  $238 \text{ kcal/mol}$  a kísérleti  $70-77$  [253,254] (más források szerint  $\sim 83$ )  $\text{kcal/mol}$  értékhez képest. Ez összhangban van azzal az ismert tendenciával, hogy a CNDO/2 módszerrel RHF szinten számított kötési energiaértékek túl nagyok szoktak lenni. Le kell tehát vonni azt a következtetést, hogy a CNDO/2 parametrizáció alkalmatlan realisztikus potenciálgörbék és -felületek számítására, nem csak RHF szinten, hanem akkor is, ha a legjobb (akár teljes CI) hullámfüggvény-típust alkalmazzuk.

### V.3. További szemiempirikus alkalmazások.

A VI. Táblázat néhány további konjugált molekula  $\pi$ -elektronrendszerére vonatkozó PPP szintű számításunk<sup>≠</sup> legfontosabb eredményeit mutatja be. A jobb összehasonlíthatóság céljából a VII. Táblázatban a

<sup>≠</sup> Az előző pontban említett "A" parametrizációt alkalmaztuk. A további részleteket (koordináták, paraméterek stb.) l. [Sz.11]-ben. E számítások egy részének végrehajtásában Kertész Miklós is részt vett.

# VI. Táblázat

Különböző egyelektron-módszerek összehasonlítása néhány konjugált molekula  $\pi$ -elektron-rendszerére végzett PPP ("A" parametrizáció) számítás alapján.

Molekula	A különböző egyelektron-módszerek által adott $\pi$ -elektron összegenergia [eV]			
	RHF	UHF	UHF+SP	EHF
Etilén	-30,298	-30,338	-30,607	-31,018 <sup>a/</sup>
Hexatrién	-133,276	-133,844	-134,653	-134,947
Oktatetraén	-196,113	-196,953	-197,877	-198,158
Dekapentaén	-264,120	-265,229	-266,257	-266,508
Benzol	-144,486	-144,493	-144,703	-145,705
Sztirol	-213,954	-214,107	-214,852	-215,469
Fulvén	-142,058	{ -142,200 -142,252 <sup>b/</sup>	-142,626 -142,836 <sup>b/</sup>	-143,157 -143,279 <sup>b/</sup>
s-Triazin	-155,799	-155,934	-156,723	-157,370
Formamid	-103,311	-	-	-103,911

a/A teljes CI azonos az RHF-fel

b/ $\pi$ -terbeli szimmetriával nem rendelkező megoldás

# VII. Táblázat

Az UHF, UHF+SP illetve EHF módszerek segítségével az RHF energiához képest elért egy  $\pi$ -elektronpárra jutó energiacsökkenés [eV].

Molekula	UHF	UHF utólagos spinprojekcióval		EHF
Etilén	0,040	0,309		0,720
Transz-butadién	0,146	0,461		0,623
Hexatrién	0,189	0,459		0,557
Oktatetraén	0,210	0,441		0,511
Dekapentaén	0,222	0,427		0,479
Benzol	0,002	0,072		0,406
Sztirol	0,038	0,225		0,379
Fulvén	{ 0,047 0,065	0,189 0,259		0,366 0,407
s-Triazin	0,045	0,308		0,524

# VIII. Táblázat

A  $\pi$ -elektron spinsűrűség eloszlása allil gyökben.

Módszer	Szénatom		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
EHF <sup>a/</sup>	0,603	-0,205	0,603
teljes CI <sup>a/</sup>	0,596	-0,193	0,596
kisérletből visszaszámolt <sup>b/</sup>	{ 0,56±0,05 0,60±0,05	-0,16±0,02	0,56±0,05 0,60±0,05

a/A PPP integrálközelítés "B" parametrizációja

b/A McConnell egyenlet paraméterének  $Q_H = -25 \pm 2$  gausst felvéve. A C<sub>1</sub>-hez (ill. a C<sub>3</sub>-hoz) kapcsolódó két protonon a felhasznált kísérletileg különbözőnek találtak.

különböző DODS módszerekkel figyelembe vett egy elektrónpárra jutó korrelációs energiát (az RHF módszerhez képest elért energianyereséget osztva az elektrónpárok számával) hasonlítom össze. A teljesség kedvéért itt a transz-butadiénre ("A" parametrizáció) vonatkozó adatot is feltüntettem.

A táblázatokból kitűnik, hogy az EHF módszer minden esetben számottevően nagyobb energiacsökkenést adott, mint a másik két egyelektron módszer, és az egy elektrónpárra jutó energianyereség az EHF esetben sokkal kevésbé változik molekuláról molekulára. (Dekapentaén molekulára az UHF módszer két nagyságrenddel nagyobb egy elektrónpárra jutó energianyereséget adott mint benzolra. Ugyanakkor az EHF esetben a két molekulára közeli értékeket kaptunk.)

Itt jegyzem meg, hogy a  $\pi$ -elektron-közelítésben az adott molekulára vonatkozó korrelációs energia nem tekinthető jól meghatározott mennyiségnek, mert erősen függ az integrálok kezelési módjától. [30]-ban pl. előző integrálközelítési séma alkalmazásával a transz-butadién molekula  $\pi$ -elektronos korrelációs energiájára 2,35 eV-os értéket kaptak, szemben az előző pontban bemutatott PPP számítások esetén kapott 1,36 eV-os ("A" parametrizáció) illetve 1,27 eV-os ("B" parametrizáció) értékekkel. Valamennyi PPP szintű modellünkre általánosíthatjuk, hogy a korrelációs energia abszolút értéke viszonylag kicsiny. Ez annak következménye, hogy a PPP sémát a kísérleti adatokhoz való illesztés segítségével alakították ki, s ezáltal igyekeztek a korrelációs effektusokat a lehetőség szerint a paraméterekbe "beolvasztani". Számításaink célja azonban most is a különböző módszerek összehasonlítása volt, s ezért nem az abszolút számoknak, hanem a relatív mennyiségeknek kell elsősorban jelentőséget tulajdonítani.

A formamid molekula esetén a nitrogén atom két  $\pi$ -elektront ad a  $\pi$ -elektron-rendszerbe, de csak egy pályával járul hozzá az atompályabázishoz. Ennek megfelelően nem lehet minden  $a_i$  és  $b_i$  pálya lineárisan független, ami azt eredményezi, hogy az egyik  $\lambda$  érték szigorúan 1-gyel egyenlő, vagyis az egyik  $a_i$ - $b_i$  pályapár egyforma<sup>§</sup>. (Részletesebben l. [Sz.11]-ben.) Ezért az EHF módszerrel a formamid molekula esetén elért

§ Ez a jelenség mindannyiszor szükségszerűen fellép, ha az LCAO bázis dimenziója kisebb, mint az elektrónok száma. A BH molekulára vonatkozó CNDO/2 szintű számítások esetén, melyeket az előző pontban tárgyaltam, minden magtávolságnál szintén 1-gyel volt egyenlő az egyik  $\lambda$  érték. Ez azonban nem volt szükségszerű abban az értelemben, hogy a bázis elég nagy volt ahhoz, hogy ez a pályapár is "felhasadjon", viszont energetikailag bizonyult kedvezőbbnek, hogy a  $\pi$ -szimmetriájú pályák üresek maradjanak, még ha ez az egyik  $\sigma$ -pálya kétszeres betöltését eredményezte is.



0,6 eV-os energianyereséget talán helyesebb egy és nem két elektrónpárra vonatkoztatni; emiatt ezt a molekulát nem is tüntettem fel a VII. Táblázatban. (Az UHF módszer formamid esetén nem adott az RHF módszertől eltérő megoldást.)

Ha összevetjük az izoelektronos lineáris és ciklikus poliéneket (hexatriént és benzolt illetve oktatetraént és sztirolt), láthatjuk, hogy mindhárom DODS módszer nagyobb energianyereséget ad a lineáris, mint a ciklikus rendszerek esetén. Ez különösen az UHF módszerre érvényes: benzolra az UHF energia csak az ötödik-hatodik értékes jegyben tér el az RHF energiától<sup>§</sup>, s az UHF módszer sztirol esetén is csak csekély energianyereséget adott. Mint már említettem, az EHF esetben a különbségek nem ilyen szembeszökőek. Meg kell említeni, hogy az EHF módszer közel azonos energianyereséget ad az alternáló benzolra és az izoelektronos nem alternáló fulvénre, s általában a négy jellegében teljesen különböző hat-elektronos molekula (hexatrién, benzol, fulvén és a heteroatomos s-triazin) esetén kapott eredmények összehasonlítása ismételten azt mutatja, hogy  $\pi$ -elektronos modellek esetén az EHF módszer teljesítőképessége csak kis mértékben rendszerfüggő.

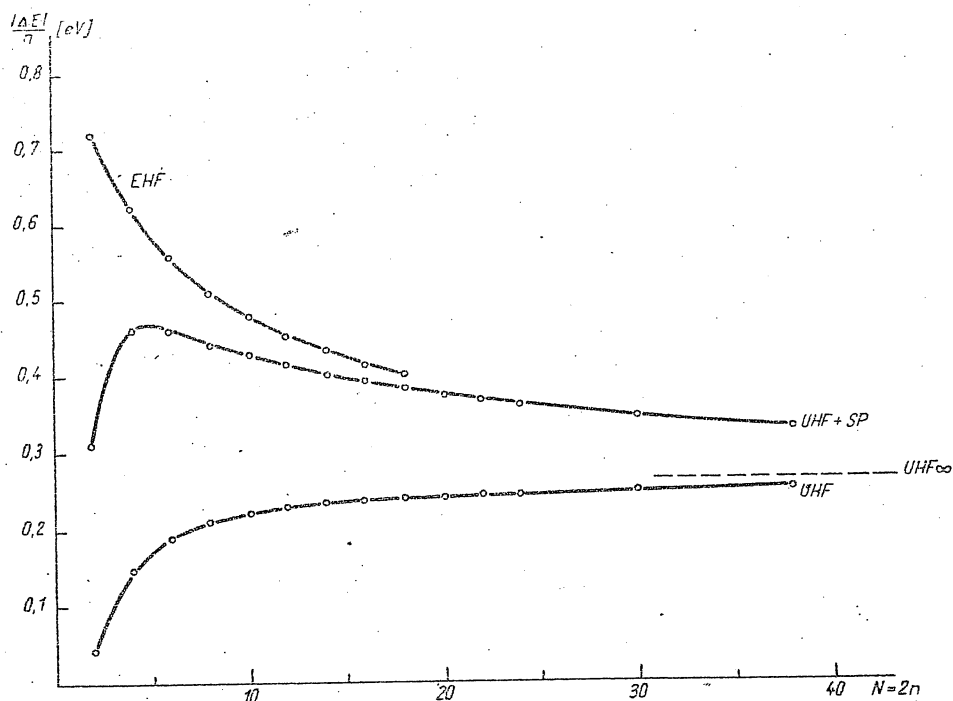
Mielőtt a lineáris poliénekre kapott eredményeket részletesebben tárgyalnám, röviden kitérek a hullámfüggvények szimmetriatulajdonságaival kapcsolatos kérdésekre. Sztirol és formamid kivételével valamennyi vizsgált molekula rendelkezik bizonyos szimmetriával, és a szimmetriacsoportnak minden esetben van felező alcsoportja is. Ezzel összhangban a lineáris poliénekre és benzolra a transz-butadién és ciklobutadién molekula esetéhez hasonlóan (l. az előző pontot) a Popov és Gerratt által vizsgált második esethez tartozó, megfelelő szimmetriával rendelkező hullámfüggvényeket kaptunk. A Popov és Gerratt által vizsgált első esetnek felelt meg viszont az s-triazin molekula EHF hullámfüggvénye. Reprezentációméleti megfontolások alapján be lehetett látni [Sz.NP], hogy ennél a molekulánál a második eset valós pályákkal nem realizálható.

Fulvén volt az az egyetlen  $\pi$ -elektronos molekula, amelyre az EHF módszer alkalmazása során térbeli "szimmetria-dilemmával" találkoztam. Ennél a molekulánál az UHF és az EHF esetben egyaránt két különböző megoldást kaptam. Az egyik UHF megoldás jellegét tekintve a transz-butadién molekulával kapcsolatban részletesen tárgyalt esetnek felel meg: Az egydetermináns hullámfüggvénynek ugyan nincs szigorú értelemben vett

<sup>§</sup> Benzol esetén a szokásos eljárással nem is lehetett az RHF megoldástól eltérő UHF hullámfüggvényt megtalálni; ez csak a pályánkénti optimalizáció [Sz.2] algoritmusával (4. Függelék) sikerült.

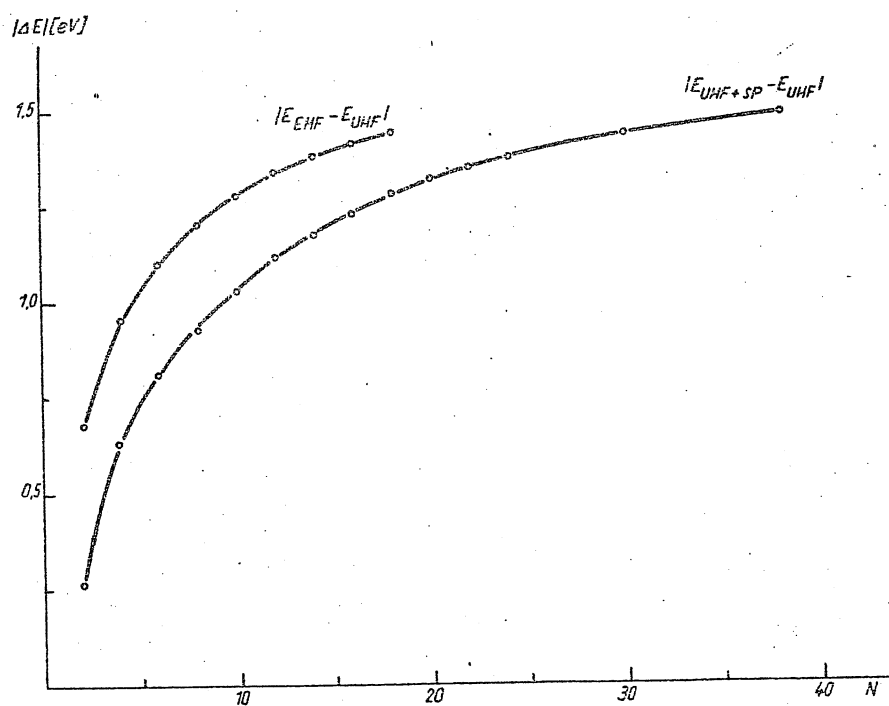
térbeli szimmetriája, de a pályakoefficiensek között olyan kapcsolatok állnak fenn, hogy a spinprojiccionálás után kapott sokelektronos hullámfüggvény már megfelelő szimmetriájú. Ez volt jellemző a többi vizsgált molekula UHF hullámfüggvényére is. Fulvén esetében azonban kaptam egy olyan megoldást is, amely nem rendelkezik ezzel a tulajdonsággal; ennek energiája valamivel alacsonyabb. (Azt, hogy melyik UHF megoldást kapjuk, a kiindulási hullámfüggvény szabja meg.) Az EHF számítások során ugyanazt az EHF megoldást kaptam meg, függetlenül attól, hogy az eljárást melyik UHF megoldás pályáiból indítottam, s számos más kiindulási hullámfüggvény alkalmazása is erre a megoldásra vezetett. Ez az EHF hullámfüggvény nem rendelkezik térbeli szimmetriával. Az EHF eljárást az RHF pályákból indítva sikerült azonban egy olyan EHF megoldást is előállítani, amely szimmetria-adaptált pályákból épül fel, s így a Popov-Gerratt-féle első esetnek felel meg. Ennek az energiája 0,122 eV-tal magasabb. Több számítást végeztem abból a célból, hogy megtaláljam a második esetnek megfelelő szimmetriájú EHF megoldást is. Ezek alapján azt a következtetést vontam le [Sz.NP], hogy ez a megoldás ugyan létezik, de egyrészt energiája igen magas, másrészt valószínűleg nyeregponthoz tartozó. Ezért - bár többször sikerült megközelíteni - az EHF eljárást nem lehetett ehhez a megoldáshoz bekonvergáltatni.

A lineáris poliének  $\pi$ -elektronrendszere alkalmas modellként szolgált annak vizsgálatára, hogy miként változik a különböző egyelektron-módszerek viszonya az elektronszám növekedésével. Az összehasonlíthatóság kedvéért minden esetben a transz-butadién molekula kötéstávolságait és kötésszögeit alkalmaztuk, s tiszta transz konformációt vettünk fel. A poliénekre vonatkozó vizsgálatokat a VI. és VII. Táblázatokban bemutatott eseteknél nagyobb elektronszámú rendszerekre (EHF esetben 18, UHF és spinprojiccionált UHF esetben 38 elektronig) is kiterjesztettük [Sz.13], s az eredményeket összevetettük a végtelen poliénláncra ugyanolyan geometria és parametrizáció mellett szilárdtestfizikai (sávszámítási) [255] módszer segítségével kapott RHF és UHF eredményekkel is. E számítások fő célja az volt, hogy megvizsgáljuk, mekkora kell legyen az elektronok száma ahhoz, hogy a nagyon nagy (végtelenhez tartó) elektronszám esetére elméleti úton kapott tendenciák (l. II.12.pont) már megfigyelhetőek legyenek. A kérdés analitikus kezelése nem látszik lehetségesnek, ezért folyamodtunk Kertész Miklóssal egy modellrendszer numerikus vizsgálatához. A poliénláncokra vonatkozó legfontosabb eredményeket a 9. és 10.



9. Ábra

Az UHF, UHF+SP illetve EHF módszer segítségével az RHF energiához képest elért, egy elektronpárra jutó energiacsökkenés mint a poliénlánc hosszának (a  $\pi$ -elektronok számának) függvénye.  $UHF_{\infty}$ : a végtelen láncra vonatkozó UHF érték.



10. Ábra

Az UHF és UHF+SP illetve az UHF és EHF energiák különbsége a poliénlánc hosszának (a  $\pi$ -elektronok számának) függvényében.

Ábra mutatja be. (A 10-nél több elektront tartalmazó poliénekre vonatkozó energiaértékek [Sz.13]-ban megtalálhatók.)

Az egy elektronpárra jutó energianyereség (9.Ábra) érdekes tendenciákat mutat: Az UHF esetben a görbe monoton növekszik és gyorsan közeledik a végtelen lánc esetére kapott 0,266 eV/elektron pár ( $UHF_{\infty}$ ) határértékhez. Az UHF hullámfüggvény utólagos spinprojekciójával (UHF+SP) kapott energianyereségek kis elektronszámmal maximumot mutatnak, majd lassan csökkennek, azonban még a vizsgált legnagyobb elektronszám (38) esetén is számottevően nagyobbak az UHF módszer által adott értékeknél. Az EHF módszer az elektronszám növekedésével csökkenő értékeket ad, s az EHF görbe láthatóan közeledik az UHF+SP görbéhez. Ezzel kapcsolatban célszerű megjegyezni, hogy az etilén molekula esetén az EHF hullámfüggvény azonos a teljes CI megoldással - itt a helyzet ugyanaz, mint a  $H_2$  molekula Weinbaum-féle hullámfüggvényének a Bevezetésben említett esetében - de ez már nem érvényes a nagyobb elektronszámú molekulákra<sup>■</sup>.

Mint az idevágó irodalmi eredmények áttekintése kapcsán a II.12. pontban már említettem, a (69) összenergia-képletben fellépő különböző tagok viselkedése számottevően eltér egymástól az  $N \rightarrow \infty$  határesetben, mivel az  $A_b^a/A_0^0$  hányados határértéke  $\neq 0$ , ha  $b = 0$ , de ez a hányados eltűnik mint  $1/N^b$  ha  $b > 0$ . ( $N = 2n$  az elektronok száma.) Ez utóbbi

■ Transz-butadién esetén még tudjuk, hogy az EHF módszer a korrelációs energia 91,4 %-át veszi figyelembe (V.2.pont); nagyobb elektronszám esetére már nem tudtam teljes CI számításokat végezni. Érdekes, hogy etilénről butadiénre áttérve az egy elektronpárra jutó teljes korrelációs energia is némileg csökken (0,72 eV-ról 0,68 eV-ra). Nem tudni, hogy ez a csökkenés folytatódik-e, az azonban várható, hogy az elektronszám növelésekor az egy elektronpárra jutó korrelációs energia meghatározott határértékhez tart. Nem látszik valószínűnek, hogy ez a határérték drasztikusan különböznék az etilénre és butadiénre kapott eredményektől, ezért - kellő óvatossággal - feltehetjük, hogy a poliénláncra kapott eredményeink összhangban vannak a [248]-ban H-atomlánc esetére adott becsléssel, amely szerint az UHF módszer végtelen lánc esetén a korrelációs energiának kb. 1/3-át veszi figyelembe. Erdemes talán még megjegyezni, hogy az elektron-összenergia abszolút értéke a lineárisnál gyorsabban nő az elektronok számával, vagyis az egy elektronpárra jutó elektron-összenergia is divergál. Ebből azonban helytelen lenne levonni azt a következtetést, hogy az elektronszám növekedésével a korrelációs effektusok viszonylagos jelentősége csökken. Ugyanis az elektron-összenergia abszolút értékének gyors növekedése elsősorban a tiszta Coulomb kölcsönhatások következménye, s egy reális lánc esetén ezt kompenzálja a mag-mag taszítás. Ezért a korrelációs energia a végtelen rendszerek esetén is számottevő részét adja a kémiai vagy szilárdtestfizikailag érdekes energetikai mennyiségeknek.

eredményt az összes  $|\lambda_i|$  egyforma értéke esetén kapható zárt formulák [172, Sz.NP] felhasználásával tudtam a legegyszerűbben megkapni, mégpedig úgy, hogy a számlálót a legnagyobb  $|\lambda_i|$  érték behelyettesítésével majoráltam, míg a nevezőt a legkisebb  $|\lambda_i|$  érték behelyettesítésével minoráltam [Sz.NP]. (Szinguláris esetben minden  $A_b^a$  koefficiens pozitív és a  $|\lambda_i|$ -ek monoton növekvő függvénye; a határátmenet vizsgálatához feltesszük, hogy minden  $i$ -re  $0 < |\lambda_i| < 1$ .) Az  $A_b^a$  koefficiensek ilyen viselkedése azt eredményezi (v.ö. (24)), hogy végtelen rendszerek határesetében a spinprojekció nem befolyásolja az egy elektronra jutó összenergiát. (Magától értetődően ugyanez lesz érvényes az RHF módszerhez képest elért egy elektronnál jutó energianyereségre is.) Ebben az esetben természetesen elveszti jelentőségét az is, hogy az energia minimalizálását az egydetermináns, vagy a spinprojiccionált hullámfüggvényre hajtjuk végre, vagyis várható, hogy az elektronszám növekedésével az UHF és EHF pályák is egyre közelebb kerülnek egymáshoz - egy esetleges unitér transzformációtól természetesen eltekintve.

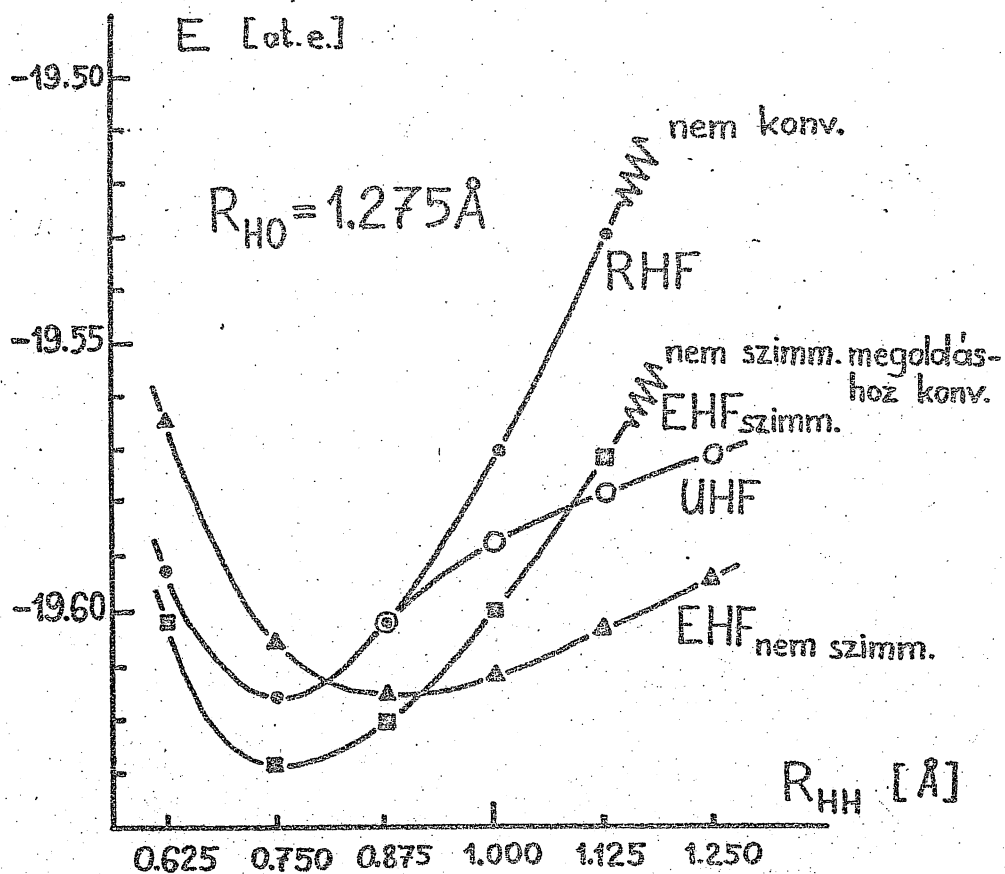
A 9. Ábra szerint a kapott eredmények az elméleti várakozásokkal összhangban vannak, amennyiben valóban feltehető, hogy a három görbe tényleg a közös  $UHF_\infty$  határértékhez tart; a vizsgált elektronszámok mellett azonban a görbék még meglehetősen távol vannak egymástól illetve a határértéktől. A teljes (nem egy elektronnál vonatkoztatott) összenergiák közötti különbségeket bemutató 10. Ábra ugyanakkor mintegy illusztrációként szolgálhat ahhoz a kritikához, melyet a II.12. pontban írtam le: Ukrainsky [121] téved, amikor azt állítja, hogy az elektronszám növekedésével maga a projiccionált és projiccionálatlan összenergiák különbsége (s nem csak ennek egy elektronnál jutó része) tart nullához. A 10. Ábra szerint az UHF és spinprojiccionált UHF összenergiák különbsége monoton nő és feltehetően vagy konstans nem zérus határértékhez tart vagy viszonylag lassan (pl. logaritmikusan) divergál.

A fentiekkel összhangban levő eredményeket adott az egyelektron-energiák összehasonlítása is [Sz.13]. A legalsó és legfelső betöltött UHF energiaszintek gyorsan közelednek a végtelen lánc sávszéleihez. A (116) képlet segítségével számolt legkisebb és legnagyobb EHF egyelektron-energiák is feltehetően ugyanezekhez a sávszélekhez tartanak, bár ez a tendencia még jóval kevésbé kifejezett. (Mivel a spinprojiccionált UHF módszer nem variációs módszer, a Koopmans-tételnek nem lehet erre az esetre vonatkozó megfelelője.)

E számítások alapján a következő következtetéseket lehetett levonni [Sz.13]: Közepes méretű (20-40 elektronos) rendszerek esetén a spinprojekció jelentősége az energetikai jellegű mennyiségek szempontjából még nagy. Az, hogy az energia optimalizálását a spinprojekció végrehajtása előtt (UHF+SP módszer) vagy után (EHF módszer) hajtjuk végre, már viszonylag kisebb elektronszámmal is veszt a jelentőségéből. Ez azt jelenti, hogy az ebbe a kategóriába tartozó nagyobb rendszereknél már esetleg elegendő lehet UHF számításokat végezni és csak utólagos spinprojekciót alkalmazni, ha kellően ügyelünk azokra a veszélyekre (l. pl. a következő pontban), amelyeket egy ilyen nem variációs jellegű hullámfüggvény használata okozhat. Egy másik lehetőség az, hogy ezeknél a rendszereknél az EHF számítást az UHF pályákból indítjuk s egészen kisszámú, valamilyen egyszerűsített eljárással végrehajtott iterációra korlátozzuk; esetleg az ún. "half projected HF" módszert (II.11. pont) is használhatjuk, lehetőleg utólag teljes spinprojekciót alkalmazva.

A durranógáz égésénél fellépő  $H_2 + O \rightleftharpoons H + OH$  reverzibilis kémiai reakció potenciálfelületének előzetes feltérképezésére végzett CNDO/2 szintű számításaim során egy érdekes szimmetria-problémával találkoztam, mely bonyolultabb jellegű, mint a szokásos "szimmetria-dilemma"<sup>§</sup>. A három atom lineáris konfigurációja esetén a rendszer  $C_{\infty}$  szimmetriával rendelkezik. Az RHF esetben a hullámfüggvény  $C_{\infty}$  szimmetriáját az biztosítja, hogy az O atomnak a H...H...O tengelyre merőleges 2p pályáira egy-egy magános elektronpár lokalizálódik, s ez a négy elektron együtt egy forgásszimmetrikus alrendszer alkot. (A többi pálya  $\sigma$ -típusú és így külön-külön is forgásszimmetrikus.) Számos magkonfiguráció esetén - az alkalmazott kiindulási hullámfüggvénytől függően - kétféle EHF megoldást is lehetett kapni: az egyik megfelelt a rendszer szimmetriájának, a másik nem. A  $C_{\infty}$  szimmetriájú EHF hullámfüggvény esetén a két magános elektronpár ugyanugy helyezkedett el, mint az RHF esetben; a CNDO bázis

§ Ezekről a számításokról részletesen beszámoltam egy az MTA számára készült (publikálatlan) kutatási jelentésben. Innen vettem át a 11. Ábrát is. (Ebben a jelentésben többek között megtalálható az V.2. pontban leírt potenciálgörbe-számítások részletes dokumentációja is, s foglalkoztam benne több, nagyrészt a disszertációban is érintett elméleti-módszertani kérdéssel is.) A BH molekula potenciálgörbéjére végzett számítások kapcsán a CNDO/2 parametrizáció alkalmasságáról levont negatív következtetések (V.2. pont) fényében az említett potenciálfelület-számításokat nem folytattam; ezért szorítkozom itt a parametrizációtól többé-kevésbé függetlennek tűnő szimmetria-kérdés tárgyalására.



11. Ábra

A H...H...O lineáris reagáló rendszer potenciálfelületének CNDO/2 paramet-  
rizációval és különböző egyelektron-módszerekkel számított metszetei az  
 $R_{HO}$  távolság 1,275 Å-ös értéke esetén.

korlátozott volta miatt (8 vegyérték-elektron van, de csak 6 atompálya) amúgyis mindig van két kétszeresen betöltött pálya. A nem szimmetrikus EHF megoldásokra az jellemző, hogy a  $\pi$ -szimmetriájú 2p pályák közül csak az egyik van két elektronnal betöltve, míg a másikról az egyik elektron a  $\sigma$ -rendszerbe kerül át. Ha a  $C_{\infty}$  szimmetriájú megoldás energiája mindenütt magasabb lenne, akkor a "szimmetria-dilemma" szokásos esete állna fenn<sup>≡</sup>. A jelen esetben azonban a helyzet sokkal bonyolultabbnak bizonyult: a nem szimmetrikus megoldáshoz egyes magkonfigurációk esetében igen magas (néha még az RHF energiánál is magasabb) energia tartozik. A 11. Ábra a különböző hullámfüggvények alkalmazásával kapott potenciálfelületek metszeteit mutatja be arra az esetre, amikor lineáris magkonfiguráció mellett rögzítjük a középső hidrogénatom és az oxigénatom távolságát ( $R_{HO} = 1,275 \text{ \AA}$ ) s változtatjuk a két hidrogénatom közötti  $R_{HH}$  távolságot. Az ábra jól érzékelteti a viszonyok bonyolultságát: a görbék számos helyen metszik egymást, s a kétféle EHF hullámfüggvényhez tartozó görbe is mind jellegét, mindpedig minimumának<sup>≡≡</sup> helyét tekintve jelentősen eltér egymástól. Egyiket sem lehet különösebb alappal előnyben részesíteni. A variációs elv alapján esetleg arra gondolhatnánk, hogy minden pontban az alacsonyabb energiával rendelkező megoldást kellene választani; ebben az esetben viszont indokolatlan kiszögelések jelennének meg a potenciálfelületen.

Más lineáris rendszerek esetén is előfordul (még ab initio RHF számítások során is [256; Sz.NP], hogy különböző SCF megoldások találhatók, amelyek egymástól a  $\sigma$  illetve  $\pi$ -típusú pályákon levő elektronok számában különböznek. (Nem tudok azonban olyan esetről, amikor a hozzájuk tartozó potenciálgörbék metszenék egymást, mint a 11. Ábrán bemutatott két EHF görbe.) Az eredmények ismételten rámutatnak arra, hogy lineáris rendszerek esetén különös gondot kell fordítani a hullámfüggvény szimmetriájával kapcsolatos kérdésekre, s felhívják a figyelmet arra, hogy ezekben az esetekben a sokatomos molekulák számítására szolgáló programokban általában

<sup>≡</sup> Ha szokványos "szimmetria-dilemmával" lenne dolgunk, talán a szimmetriasértő megoldást lehetne előnyben részesíteni, nemcsak alacsonyabb energiája miatt, hanem azért is, hogy a potenciálfelület folytonos maradjon a lineáristól való kis elhajlás bevezetésekor, amikor a rendszer elveszti  $C_{\infty}$  szimmetriáját, s így a hullámfüggvény szimmetriatulajdonságairól is csak az alacsonyabb szimmetria keretein belül van értelme beszélni. (Nem csak az RHF esetre érvényes, hogy a szimmetriatulajdonságok rákényszerítése a hullámfüggvényre egy magasabb szimmetriának megfelelő konfiguráció elérésekor diszkontinuitást okozhat az energia értékében.)

<sup>≡≡</sup> A reakció potenciáljátja kisebb  $R_{HO}$  távolságoknál jelenik meg.



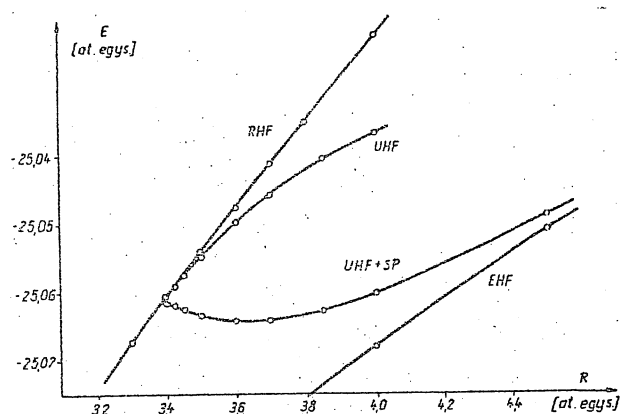
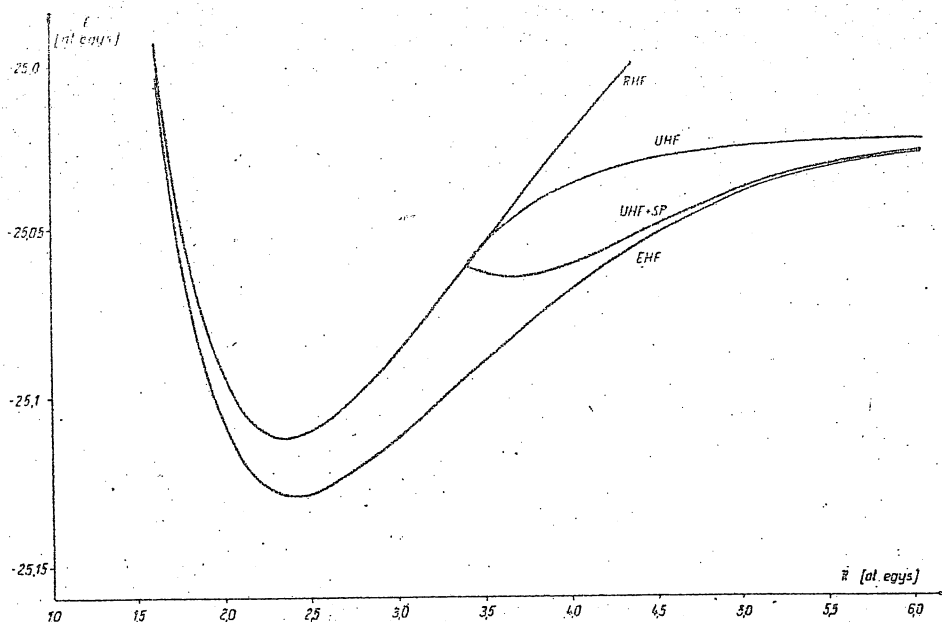
használt  $p_x, p_y, p_z$  pályák helyett a lehetőség szerint célszerű a problémához jobban simuló  $P_0, P_+$  pályákat használni, melyek az impulzusmomentum operátor sajátfüggvényei.

A III.6. pontban leírtam, hogy a páratlan elektronszám esetére vonatkozó EHF hullámfüggvények megkeresését miként lehet a párosszámú elektron esetére vonatkozó egyenletek megoldására visszavezetni. Ezt a módszert alkalmazva Pollák Tamás diplomamunkással több szabad gyökre végeztünk PPP (és részben INDO) szintű EHF számításokat. A VIII. Táblázatban az allil gyök  $\pi$ -elektron spinsűrűségeire kapott EHF eredményeket hasonlítom össze a teljes CI eredményekkel valamint a kísérleti proton hiperfinom felhasadásokból az un. McConnell egyenlet [257] alapján visszaszámolt értékekkel. A nagyobb elektronszámú gyökökre végzett EHF számítások eredményeinek feldolgozása még folyamatban van. Előzetesen megemlíthetem azonban, hogy benzil gyökre a PPP integrálközelítési séma Ohno-Sasaki-féle parametrizációja esetén az EHF módszer az irodalomból ismert korrelációs energia kb. 50 % -át veszi figyelembe. A spinsűrűség értékek a gyűrű-atomokon "tulpolarizáltak" (abszolút értékük túl nagy), de rendkívül szoros korrelációt mutatnak az irodalmi teljes CI eredményekkel. Poliénygyökök esetén, ha az elektronok számát növeljük, az energetikai mennyiségek ugyanolyan tendenciákat mutatnak, amilyeneket a párosszámú elektront tartalmazó polién molekulák esetén láttunk, s a projicionált és projicionálatlan spinsűrűség-értékek hányadosa gyorsan tart a nagy elektronszám esetén elméletileg várt [121] 1/3-os értékhez.

#### V.4. Ab initio szintű alkalmazások.

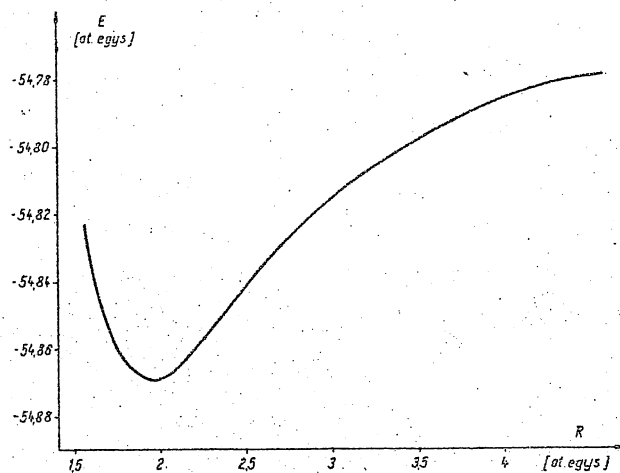
"Gaussian lobe" bázis alkalmazásával ab initio számításokat végeztem [Sz.15] abból a célból, hogy összehasonlítsam a különböző egyelektron-módszerek alkalmazásával a már CNDO/2 szinten is vizsgált BH molekulára kapott potenciálgörbéket. A számítások célja most is elsősorban a különböző módszerek teljesítőképségének összehasonlítása s nem a kísérleti eredményekkel való összevetés volt. Az alkalmazott viszonylag kis bázis, s az EHF módszer spincsatolási sémájának a II.12. pontban is már említett korlátai nem tették lehetővé, hogy az irodalomban leírt nagy CI számítások eredményeihez mérhető alacsony energiaértékeket kapjak, a számítások alapján azonban le lehetett vonni néhány érdekesnek tűnő következtetést.

Az alkalmazott kontrahált "gaussian lobe" bázis un. dupla dzéta jellegű volt (B: 10/4s, 5/2p; H: 4/2s). A bór atom esetén a Whitten [258]



12. Ábra

A B-H molekula különböző egyelektron-módszerek segítségével kapott potenciálgörbéi ab initio (gaussian lobe bázis) számítás esetén. Alul a közepes magtávolságok tartománya van kinagyítva.



13. Ábra

Az N-H molekula legalsó szingulett állapotának ab initio EHF számítással kapott potenciálgörbéje.

által atomi RHF számításokban optimalizált bázisból indultam ki, s a szokásos módon minden atomi kontrakcióból - a mag helyén lévő csúcs közelítő leírására szolgáló, igen nagy exponensű függvényekből álló csoport kivételével - különválasztottam a legkisebb exponensű (legdiffuzabb) függvényt. Hidrogénre a Dunning [259] által javasolt bázist alkalmaztam.

Az egyensúlyihoz közeli 2,35 at. egys. magtávolságnál a bór atom valamennyi  $\pi$ -tipusu (a B-H kötésre ortogonális irányoknak megfelelő) pályája teljesen betöltetlen maradt mind az RHF, mint az EHF esetben. A CNDO/2 szintű számítások során, mint az V.2. pontban már említettem, ugyanezt a jelenséget tapasztaltam minden magtávolság esetén, mégpedig nem csak a különböző egyelektron-közelítések által adott hullámfüggvényekre, hanem a CNDO/2-teljes CI "egzakt" alapállapotra is. Ennek megfelelően a többi magtávolság esetére végzett ab initio számításoknál a  $\pi$ -tipusu pályákat ki is hagytam a bázisból. Ezáltal a számítások gépidőigénye lecsökkent, és a hullámfüggvények automatikusan  $\sigma$ -szimmetriájuk voltak. Az, hogy a hullámfüggvény korrekt  $\sigma$ -szimmetriája eleve biztosítva volt, bizonyos jelentőséggel bírt a közepes magtávolságok tartományában ( $\sim 3,4$  at.egys. felett) ahol elválnak egymástól az RHF, UHF és UHF utólagos spinprojekcióval (UHF+SP) módszerek által adott potenciálgörbék. Ugyanis azáltal, hogy a bázisban csak  $\sigma$ -tipusu pályák szerepeltek, lehetővé vált az, hogy a DODS hullámfüggvény illetve a spinprojekció bevezetésével kapcsolatos effektusokat tisztán vizsgáljam, anélkül, hogy egy esetleges térbeli "szimmetria-dilemma" fellépése a viszonyokat még tovább bonyolítaná. (Ennél a molekulánál még RHF szinten is felléphet az V.3. pont végén említett analóg szimmetria-probléma [256].)

A 12. Ábra a különböző egyelektron-módszerek által adott potenciálgörbéket mutatja be. A IX. Táblázat a numerikus eredményeket tartalmazza néhány magtávolság esetére.

A görbéken bizonyos jellegzetes vonások figyelhetők meg: A kb. 3,4 at.egys.-nél kisebb magtávolságok esetén csak két különálló (RHF és EHF) görbe van, mivel az UHF módszer nem ad az RHF módszerrel kapottól eltérő megoldást. (Mint már említettem, ez elég általános jelenség nem túl nagy magtávolságok esetén.) A két görbe minimumának helye igen közel van egymáshoz és jól egyezik a kísérleti egyensúlyi magtávolsággal.

Az RHF görbe szokásos jellegű: az egyensúlyi magtávolság környezetében és az annál kisebb magtávolságoknál az RHF módszer a rendszernek viszonylag jó leírását adja, de a nagyobb magtávolságoknál az RHF energia nagyon gyorsan nő, majd (kb. 7 at.egys.-nél nagyobb magtávolságoknál)

### IX. Táblázat

B-H molekulára "gaussian lobe" bázis alkalmazásával kapott ab initio energiaértékek néhány magtávolság esetén.

$R_{BH}$ [at.egys.]	A mag-mag töltés energiája [at.egys.]	A különböző egyelektron-módszerek által adott össz- energia [at.egys.]			
		RHF	UHF	UHF+SP	EHF
1,6	3,125	-24,992392	a/	a/	-25,003561
2,35	2,127660	-25,112179	a/	a/	-25,129409
3,5	1,428571	-25,054199	-25,054810	-25,063332	-25,089527
4,5	1,111111	-24,992494	-25,028791	-25,048768	-25,051221
6	0,833333	-24,921574	-25,022882	-25,026942	-25,027359
1000	0,005	b/	-25,022011	-25,022149	-25,022441

a/ Azonos az RHF-fel

b/ Nem konvergál

### X. Táblázat

A bázis megválasztásának hatása a B-H molekula ab initio EHF módszerrel számított disszociációs energiájára

Bázis	B-H disszociációs energia [kcal/mol]
Minimális/3G	96,5
Minimális/6G	95,9
"split shell" (4/3+1 G)	67,9
Dunning-féle 4s/2p	67,0
"gaussian lobe" 4s/2p	67,5

az RHF módszer nem konvergál.

Kb. 3,4 at.egys.-i magtávolságnál az UHF görbe teljesen simán elválik az RHF görbétől és gyorsan tart az aszimptotikus energiaértékhez, ami a disszociáció korrekt leírásának (semleges B és H atomok) felel meg. Abban a tartományban, ahol az RHF és UHF görbék elválnak, az UHF módszer konvergenciája rendkívül lassúvá válik pályakoefficiensek (illetve sűrűségmátrixok) vonatkozásában. Ezért igen nehéz volt megtalálni az RHF hullámfüggvényektől megbízhatóan különböző konvergált UHF megoldásokat; végülis ez csak úgy sikerült, hogy az UHF esetre is a pályánkénti optimalizáció algoritmusát [Sz.2] alkalmaztam. E magtávolságok esetén az UHF energia nyilvánvalóan igen lassan változó függvénye a pályakoefficienseknek; a pályakoefficiensek (vagy a sűrűségmátrixok) jelentős változásai is az energia rendkívül kicsiny megváltozását eredményezik csak. Mint ismeretes, ha feloldjuk a pályák kétszeres betöltésére vonatkozó megszorítást, és van az RHF megoldásnál alacsonyabb energiájú UHF megoldás, úgy általában az RHF megoldáshoz nem energiaminimum, hanem nyeregponthoz tartozik. Ez a helyzet a nagyobb magtávolságoknál. Amint a magtávolság csökken, az UHF megoldásnak megfelelő minimum nyilvánvalóan egyre sekélyebb lesz és mind közelebb kerül az RHF megoldásnak megfelelő nyeregponthoz, amíg végül össze is olvadnak. Ezzel összhangban az UHF pályák párosításával kapott  $\lambda$  átfedési integrálok a magtávolság csökkenésével gyorsan 1-hez tartanak.

Miután az RHF és UHF görbék szétváltak, az UHF+SP módszerrel kapott energiák a várakozásnak megfelelően az UHF és EHF értékek között vannak. Az UHF+SP görbe egészében véve azonban igen torz: Éles szög alatt válik el az RHF görbétől és indokolatlan extrémumokkal rendelkezik. Ez utóbbiak az UHF+SP módszer "műtermékei" és azt mutatják, hogy ez a nem-variációs módszer teljesen alkalmatlan arra, hogy a potenciálgörbét ebben a tartományban akárcsak kvalitatíve helyesen írja le. Így az UHF+SP módszer nem felel meg arra, hogy - mint esetleg remélni lehetett volna - a közepes magtávolságok esetén bizonyos interpolációs szerepet játszó az RHF-UHF görbe kis magtávolságoknak megfelelő szakasza és az EHF görbének az UHF görbénél jobb aszimptotikus viselkedése között.

Az UHF+SP görbe menetét a következő megfontolások segítségével értelmezhetjük: Amint az UHF és RHF megoldások közötti különbség nő, egyre kifejezettebben megnyilvánul az, hogy az egy DODS determinánsból álló UHF hullámfüggvény optimalizálásával kompromisszumot keresünk aközött, hogy a szingulett komponens energiája alacsonyabbá válik, viszont megjelennek magasabb energiájú tripllett stb. komponensek is. Amikor a pályák "felhasadása" megkezdődik, a szingulett komponens energiája gyorsan csökkenni

kezd, és egy darabig ez dominál az UHF+SP (de nem az UHF) görbén, annak ellenére, hogy a magtávolság növekedésének ebben a tartományban az összenergia növekedése felelne meg. A még nagyobb magtávolságoknál azonban az utóbbi effektus egyre jelentősebbé válik, ezért az UHF+SP görbe minimumon megy át, majd szintén növekedni kezd.

Bár viszonylagos egyszerűsége, korrekt spin-függvény volta és helyes aszimptotikus viselkedése az UHF+SP módszert vonzóvá tenné, a fizikailag értelmetlen extrémumok megjelenése a potenciálgörbén azt mutatja, hogy a módszer alkalmazhatósága igen korlátozott.

Az EHF módszer minden magtávolságnál a többi egyelektron-módszernél alacsonyabb energiát és nem csak kvalitatíve, de legalábbis félkvantitatíve helyes potenciálgörbét adott: a minimum helye egy-két század Å-re egyezik a kísérleti magtávolsággal, s a disszociációs energiára (a potenciálgödör mélységére) kapott 67,5 kcal/mol-os érték nincs messze az elég bizonytalanul ismert 70-83 kcal/mol kísérleti értéktől. Ez azt jelenti, hogy az EHF módszer kvalitatíve helyes képet ad egy  $\sigma$ -kötés kialakulásáról és még ilyen korlátozott bázis alkalmazása esetén is jól írja le a korrelációs energia megváltozását a kötés kialakulása során. (Sajnos nem volt módom CI számításokat is végezni és megállapítani, hogy az adott bázisban végzett teljes CI esetén mekkora lenne maga a korrelációs energia.)

A nagy magtávolságok esetén az UHF, UHF+SP és EHF görbék gyakorlatilag ugyanahhoz a határértékhez tartanak. Ebben a határesetben mindhárom módszer korrekt módon írja le a disszociációt: mind az UHF, mind az EHF esetben egy pálya a H atom 1s pályájának, a többi a B atom pályáinak felel meg. A B atom 1s és 2s héjainak megfelelő pályapárok egyik módszer esetében sem "hasadnak fel" észrevehetően - az EHF esetben az 1s pályának megfelelő  $\lambda$  átfedési integrál gyakorlatilag 1, a 2s pályáknak megfelelő pedig 0,9961. Ennek megfelelően az UHF, UHF+SP és EHF görbék határértéke egyaránt igen közel van a H atom és a B atom RHF energiáinak összegéhez, vagyis a DODS módszerekkel a bór atom energiájára az RHF energiánál [258] csak jelentéktelenül alacsonyabb értékeket lehetett kapni. Ez összhangban van azokkal az irodalmi eredményekkel, hogy az EHF módszer kettőnél több elektron esetén csak kevésbé alkalmas az atomi korreláció leírására. (Ez, mint arra a II.12. pontban már részletesebben kitértem, az EHF módszer spincsatolási sémájának következménye<sup>3</sup>.) Az EHF módszerrel

<sup>3</sup> Az, hogy az EHF módszerrel nem kaptam számottevő energianyereséget a bór atomra, részben azért annak is tulajdonítható, hogy atomi RHF számításokban optimalizált bázist használtam, amely az 1s illetve 2s héjak tartományában csak egy-egy kontrahált pályát tartalmazott.

figyelembe vett korrelációs energia kis magtávolságoknál csökken a magtávolság csökkenésével. Az egyesített atom (O) határesetében valószínűleg ismét csak jelentéktelen energianyereséget érhetnénk el az EHF módszerrel. Az, hogy az EHF görbe ugyanakkor kiegyenlített alakú, és a közbelső magtávolságoknál számottevően az RHF és UHF görbék alatt halad, azt mutatja, hogy az EHF módszer az atomi korrelációt ugyan nem, vagy rosszul veszi figyelembe, de lényegében helyesen írja le a B-H kötésben lévő elektronok korrelációját, s így a korrelációs energia megváltozását a kötés kialakulása során.

A pályakoefficiensek a különböző magtávolságoknál mások és mások. Ezért táblázatos bemutatásuk helyett inkább a vizsgálatukból levont következtetéseket foglalom össze.

A párosítás következtében az EHF pályák három pályapárt alkotnak, amelyek egymásra nem ortogonálisak, de a többi pályára igen. Ezek a pályapárok igen jól azonosíthatók a bór 1s pályáival, magános elektronpárjával és a B-H kötést alkotó elektronpárral. Az 1s pályák gyakorlatilag egyformák; a nekik megfelelő  $\lambda$  átfedési integrál egyetlen magtávolságnál sem csökken 0,99999 alá. A magános elektronpárnak megfelelő  $\lambda$  érték a magtávolság csökkenésével valamit csökken: a szabad B atomnál értéke 0,9961, viszont pl. 2,35 at.egys.-i magtávolságnál csak 0,9613; 1,6 at.egys.-nél 0,9479. Csak a kötést alkotó elektronoknak megfelelő pályapár esetén jelentős a felhasadás; a megfelelő  $\lambda$  érték a magtávolság növekedésével csökken: 1,6 at.egys.-i magtávolságnál 0,8897; 2,35 at.egys.-nél 0,8132 - de 3 at.egys.-nél már csak 0,7024; 4 at.egys.-nél 0,5115; 6 at.egys.-nél 0,1761. (Végtelen magtávolság esetén természetesen zérus.)

Mint a II.12. pontban már említettem, az, hogy az 1s pályák nem hasadnak fel, az EHF módszer spincsatolási sémájának következménye - így nyilvánul meg az, hogy az 1s héj jó közelítésben egy lezárt szingulett alrendszert alkot. Ezzel összhangban 1-hez közeli  $\lambda$  értékeket kaptam az 1s pályákra akkor is, amikor kontrahálatlan s pályákból álló bázist alkalmaztam, bár a kiindulási hullámfüggvényben az 1s pályákra a  $B^{3+}$  He-típusú ion erősen felhasadt pályáit vettem fel\*. (Valószínűleg létezik azonban

\* Mint kételektronos rendszereknél általában,  $B^{3+}$ -ra az EHF módszer a korrelációs energia igen jelentős részét veszi figyelembe, s a nem túlzottan jó bázis alkalmazása ellenére a HF limitnél jóval alacsonyabb energiát ad. A BH molekulánál már csak éppen meg lehetett közelíteni a HF limitet. Ez csak kisebbrészt annak következménye, hogy a molekulára a bázis tulajdonképp kevésbé flexibilis; lényegesebb az, hogy a módszer a molekula esetén sem ad számot a korrelációnak arról a részről, ami a molekulán belül is lényegében atomi jellegűnek tekinthető.



egy olyan lokális energiaminimummal rendelkező megoldás is, ahol épp az  $1s$  pályák vannak erősen felhasadva, míg a másik két pályapárhoz  $1$ -től nem nagyon különböző  $\lambda$  érték tartozik.) Többé-kevésbé hasonló megfontolások érvényesek a B atom magános elektronpárjára is; ezzel összhangban az  $s$  pályák kontrakciójának feloldása nem vezetett a molekula energiájának jelentős csökkenéséhez.

A GAUSSIAN-70 integrálprogram felhasználásával A. Azmannal (Ljubljana) közösen végeztünk néhány számítást arra vonatkozóan, hogy az eredmények mennyire érzékenyek a bázis megválasztására. A GAUSSIAN-70 programrendszer háromféle szokványos bázisát - minimális bázis/3G illetve 6G és az ún. "split shell" bázis<sup>§</sup> - valamint a Dunning [259] által javasolt  $4s/2p$  bázist használtuk. A számítások során egyrészt a kétféle minimális bázis, másrészt a háromféle, a vegyértékhéjban dupla dzéta jellegű bázis használata esetén egymással gyakorlatilag teljesen párhuzamos potenciálgörbékert kaptunk. A X. Táblázat a kapott disszociációs energiákat mutatja be. Jól látható a kétféle bázis-típus elkülönülése. Érdekes megjegyezni, hogy ugyanakkor, amikor az adott bázis-típus esetén a potenciálgörbék párhuzamosak, a görbék között jelentős eltolódás van. A minimális bázis/3G görbe kb.  $0,25$  at.egys.-nyivel ( $\sim 160$  kcal/mol) a minimális bázis/6G görbe felett helyezkedik el. Kisebb a távolság a dupla dzéta jellegű bázisokban kapott görbék között: A "split shell" bázisban kapott görbe kb.  $0,04$  at.egys.-nyivel, a "gaussian lobe" bázis alkalmazásával kapott, fent részletebben is tárgyalt görbe pedig csak  $\sim 0,002$  at.egys.-nyivel halad a Dunning-féle  $4s/2p$  bázishoz tartozó görbe felett. Az, hogy az említett görbék párhuzamosak, azt mutatja, hogy azok a hibák, amelyeket olyan atomi tulajdonságok leírásánál követünk el, mint pl. az  $1s$  pályák pontos alakja vagy a függvények viselkedése az atommagok közelében, lényegében változatlanok maradnak a molekula esetében is, és így nem befolyásolják a kötés leírását.

A minimális bázis alkalmazása esetén kapott nagyobb disszociációs energiák valószínűleg annak tulajdoníthatók, hogy a nagy magtávolságok

§ A minimális bázis bór-ra egy-egy  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  pályát, hidrogén-re pedig egy  $1s$  pályát tartalmaz, s minden pályát 3 illetve 6 elemi Gauss-függvénnyel közelítünk. Az ún. "split shell" ( $4/3+1$  G) bázis minimális bázisnak felel meg az  $1s$  pálya esetén (ezt 4 Gauss-függvénnyel közelítjük) és dupla dzéta jellegű a vegyértékhéjban, ahol a minimális bázis minden pályája helyett két-két (3 ill. 4 Gauss-függvényből álló) pályát tartalmaz. Ezeknél a számításoknál a  $\pi$ -típusú pályákat nem hagytuk ki a bázisból, de a várakozásnak megfelelően mindig üresek maradtak.



esetében a minimális bázis segítségével felépített hullámfüggvény tulajdonképpen nem tartalmaz szabad variációs paramétereket, s ezért az atomokra viszonylag rosszabb leírást kapunk, mint a molekulára. Ennek fényében megvizsgáltam azt a kérdést is, vajon a dupla dzéta-típusú bázis esetén nem azért kapunk-e a kísérletinél valamivel alacsonyabb disszociációs energiát, mert ebben az esetben az alkalmazott bázis épp az atomok és nem a molekula leírására alkalmasabb. Ezért a fent tárgyalt "gaussian lobe" bázist kiegészítettem polarizációs függvényekkel. Mindössze egy  $P_0$ -függvény alkalmazása a hidrogénen és egy  $d_0$ -függvényé a bóron a disszociációs energiát 67,5 kcal/mol-ról 71 kcal/mol-ra növelte. Valószínűnek látszik ezért, hogy nagyobb és/vagy optimalizált bázis alkalmazása esetén az EHF módszer a kísérlettel igen jól egyező B-H potenciálgörbét szolgáltatna.

A 13. Ábra az NH molekula legalsó szingulett állapotának az EHF módszer segítségével számított potenciálgörbáját mutatja be. (A számításokat A. Ažmannel közösen Ljubljában végeztem s a GAUSSIAN-70 integrálprogram beépített "split shell" bázisát használtam.) Ennél a molekulánál a térbeli "szimmetria-dilemma" érdekes esete lépett fel: egy-egy elektron tölti be a kötésre merőleges  $p_y$  és  $p_z$  pályákat, s mivel spinjük ellentétes, a töltéssűrűség ugyan forgásszimmetrikus, de maga a hullámfüggvény szigorúan véve nem<sup>§</sup>.

Az ab initio szintű számítások eredményei alapján úgy vélem, hogy érdemes lenne keresni az EHF módszernek egy olyan általánosítását, amely lehetővé tenné azt, hogy tudatosan eleve különválasztva kezeljük a különböző kifejezetten atomi mennyiségeket, úgyhogy ezáltal csak a kötés kialakulásával közvetlenül kapcsolatos effektusokat kelljen expliciten számítani. Egy ilyen formalizmus akkor lehetne különösen hasznos, ha végül egy jól megalapozott de ugyanakkor nem túl számításigényes félempirikus változatát is ki lehetne fejleszteni. Ilyen jellegű vizsgálatokban látom kutatásaim további perspektíváját.

---

§ Ennél a molekulánál RHF szinten is szimmetria-problémák léptek fel; mindkét módszer esetén a szimmetria kérdését valószínűleg megoldaná, ha a  $p_0$ ,  $p_+$  függvényeket alkalmaznánk - l. az V.3. pont végén található diszkussziót.

## VI. ÖSSZEFOGLALÁS.

Disszertációmban az "extended Hartree-Fock" módszer fejlesztésével kapcsolatban elért eredményeimről számolok be. Mint a Bevezetésben (I. Fejezet) részletesen kifejttem, az EHF módszer az egyrészezske-közelítés egy olyan általánosítása, amely lehetővé teszi, hogy részlegesen figyelembe vegyük az elektronkorrelációt is, amelyről a szokványos "restricted" Hartree-Fock módszer nem tud számot adni. Ebből a célból az EHF módszer keretében egy speciális hullámfüggvény-típust - spinprojiccionált determináns hullámfüggvényt - alkalmazunk variációs próbafüggvényként. Ezáltal az EHF módszer egyesíti a DODS elvet (a pályák kétszeres betöltésére vonatkozó megszorítás feloldását) a hullámfüggvény korrekt spin-sajátfüggvény voltaival (ezt a Löwdin-féle spinprojekciós operátor alkalmazásával biztosítjuk), valamint azzal a követelménnyel, hogy a hullámfüggvényt a variációs elv alapján optimalizáljuk. A Bevezetésben vázolom az EHF módszer viszonyát a rokon egyelektron-módszerekhez (RHF, UHF, UHF utólagos spinprojekcióval) is, amelyek az említett kritériumoknak nem, illetve csak részben tesznek eleget, s azokat az elvi problémákat, amelyeket ezeknek az egyszerűbb módszereknek alkalmazása vethet fel.

Az EHF módszert Löwdin még 1955-ben javasolta. Bár azóta igen sokan foglalkoztak a témakörrel és sokféle módszert alkalmaztak a fellépő problémák tárgyalására, a variációs probléma kielégítő megoldására nem került sor.

A II. Fejezetben röviden áttekintem az EHF módszer elméleti alapjait a legfontosabb irodalmi eredmények tükrében. Ehhez kapcsolódik az 1. és 2. Függelék is, amelyekben - részben saját eredményeimet is felhasználva - részletesebben is vizsgálom a spinprojiccionált determináns determinánsok összegeként való kifejtését és a pályák párosítását. (Ezeknek az általam végzett levezetésekben is központi szerepe volt.) Saját - részben Kertész Miklóssal közösen kapott - eredményeimre is támaszkodva kiigazítok néhány az irodalomban előforduló hibát illetve pontatlanságot is.

A variációs elvnek a spinprojiccionált determináns hullámfüggvényekre való alkalmazásához a hullámfüggvényt felépítő egyelektron-pályákat kell optimalizálni. Az EHF módszer fejlődését jelentősen gátolta az, hogy nem álltak rendelkezésre az optimalizált egyelektron-pályákra vonatkozó EHF egyenletek illetve az egyenletek megoldására szolgáló megbízható eljárás. A disszertációban leírt munkám lényege éppen ezek kidolgozása volt.

A III. Fejezetben az EHF módszer "alapegyenleteinek" levezetését írom le. Ezek az egyenletek szükséges és elégséges feltételét adják

annak, hogy az egyenletrendszer kielégítő, ortonormált és párosított egyelektron-pályákból felépített spinprojiccionált determináns hullámfüggvényhez stacionárius sokelektron-összenergia tartozzék.

A levezetés alapjául az általánosított Brillouin-tétel szolgál. A tételre az irodalomban található levezetésekénél általánosabb bizonyítást adok, s bemutatom, hogy spinprojiccionált determináns hullámfüggvényekre az általánosított Brillouin-tétel teljesen ekvivalens a variációs elvvel. Ehhez egyrészt bizonyítom azt, hogy a tételnek teljesülnie kell arra a spinprojiccionált determinánssra, amelyhez az energia abszolút minimuma tartozik, másrészt bemutatom, hogy a tétel teljesülése szükséges és elégséges feltételét adja annak, hogy az energia stacionárius legyen. Az EHF egyenleteket oly módon kapom meg az általánosított Brillouin-tételből, hogy kifejtem az egyelektron-pályák segítségével és kihasználom azt, hogy a kifejezésekben egy tetszőszerinti pálya szerepel. Az általánosított Brillouin-tétel kifejtéséhez szükség volt arra, hogy megfelelő metodikát dolgozzak ki spinprojiccionált determinánsok közötti mátrixelemek meghatározására - ezt a metodikát a 3. Függelékben vázolom. (A bonyolult kifejezések ellenőrzése céljából a mátrixelemek levezetésének legmunkaigényesebb lépéseit számítógépre is beprogramoztam.) Az EHF egyenleteknek az általánosított Brillouin-tétel alapján való levezetése lényegében annak általánosítása volt, ahogy az UHF esetre először a Brillouin-tételt bizonyítottam közvetlenül a variációs elv alapján, majd a Brillouin-tételből származtatam az UHF egyenleteket. Az UHF egyenleteknek ezt a levezetését valamint néhány további, az UHF módszerre vonatkozó, de az EHF esetre is általánosítható eredményemet a 4. Függelékben foglalom röviden össze.

Az általánosított Brillouin-tételben szereplő tetszőszerinti térbeli pályára vonatkozóan először azzal a kikötéssel élek, hogy legyen ortogonális valamennyi betöltött pálya térbeli részére. Ezzel az EHF egyenletek "általános alakját" kapom meg; az ebben fellépő különböző  $\underline{\epsilon}$  mátrixok egyelőre meghatározatlanok. Ezt követően megvizsgálom azokat az eseteket, amikor az említett pálya nem ortogonális a különböző betöltött pályákra, és megkapom az  $\underline{\epsilon}$  mátrixok elemeire vonatkozó kifejezéseket.

Részletesen analízálom az  $\underline{\epsilon}$  mátrixok tulajdonságait: Bemutatom, hogy az  $\underline{\epsilon}^{aa}$  és  $\underline{\epsilon}^{bb}$  mátrixok hermitikusak, míg az  $\underline{\epsilon}^{ab}$  mátrix az  $\underline{\epsilon}^{ba}$  mátrix adjungáltja. Megállapítom továbbá, hogy az  $\underline{\epsilon}^{aa}$  és  $\underline{\epsilon}^{bb}$  mátrixok elemei meghatározatlan mennyiségekként kezelhetők, s hogy bizonyos feltételek kikötése esetén ugyanez érvényes az  $\underline{\epsilon}^{ab}$  és  $\underline{\epsilon}^{ba}$  mátrixok nemdiagonális elemeire, de nem a diagonális elemekre. Az egyenletek és az  $\underline{\epsilon}$  mátrixok analízisét az EHF "alapegyenletek" egy független, speciális variációk szisztema-

tikus vizsgálatára alapuló levezetése (5. Függelék) egészíti ki.

Ezt követően vizsgálom az EHF egyenletek lehetséges átalakításait. Ezek segítségével az egyenletek különböző ekvivalens alakjait adom meg, amelyek formája közelebb van a más SCF módszerek esetén megszokott felírasmódhoz (pl. sajátérték-egyenlet alak). Az EHF egyenletek "k-függők", azaz minden pályára külön egyenlet vonatkozik. Ezt - legalábbis formálisan - az un. csatolási operátor formalizmus segítségével lehet kiküszöbölni.

Levezetem az EHF egyenleteket páratlanszámu elektron esetére is. (A fellépő operátorokra vonatkozó kifejezéseket a 6. Függelékben adom meg.) A páratlanszámu elektron dublett állapotának és az ennél eggyel több, párosszámu elektront tartalmazó rendszer szingulett állapotának megfelelő spinprojiccionált determináns hullámfüggvények közötti kapcsolat analízise alapján levezetem a Koopmans-tétel általánosítását az EHF esetre, valamint megmutatom, hogy a páratlanszámu elektrorra vonatkozó EHF probléma megoldását miként lehet visszavezetni a párosszámu elektron esetére.

A IV. Fejezetben az EHF egyenletek megoldására általam kidolgozott megbízhatóan konvergens algoritmust írom le. Ez a pályák egyenkénti optimalizációján alapul és lehetővé teszi, hogy az energiaértékek esökkenő (határesetben nem növekvő) sorozatát állítsuk elő. Az általánosított Brillouin-tétel megfelelő speciális alakjából kiindulva levezetem az algoritmus realizálásához szükséges "kiegészített" EHF egyenleteket. Mivel ebben az esetben csak gyengébb kikötéseket tehetünk a pályák párosításával kapcsolatban, ezek az egyenletek számos olyan tagot tartalmaznak, amelyek hiányoznak az EHF "alapegyenletekből". A kiegészítő tagok a konvergált párosított megoldásra eltűnnek, de szükségesek az eljárás konvergenciájának biztosításához. Bemutatom, hogy az eljárás konvergenciáját nem rontja el az, hogy az összenergia explicite előfordul az egyenletekben.

Az V. Fejezetben az EHF módszer számítógépes realizálásáról és a végzett, elsősorban módszertani érdekességű alkalmazásokról számolok be. Megemlítek néhányat a megoldott numerikus és számítástechnikai problémák közül: így a pályák párosítására zérus vagy nagyon kicsi  $\lambda$  értékek esetén is használható javított eljárást (2. Függelék vége), az  $A_0^a$  koefficiensek számítására kidolgozott hatékony algoritmust (7. Függelék), az ab initio szintű EHF számításoknál a kételektronos integrálok feldolgozására alkalmazott programszervezés alapelvét.

A pályánkénti optimalizáció algoritmusai jól beváltak; gyakran egyszerűsítések is bevezethetők. A teljes és egyszerűsített változatokat egymással kombinálva célszerű alkalmazni.

Három, az EHF egyenletek megoldására szolgáló számítógép-programot (az egyik ab initio szinten is használható) és több kapcsolódó programot (négyelektronos ZDO-teljes CI program, "gaussian lobe" integrálprogram, ab initio szintű RHF-UHF program stb.) készítettem el. Az ab initio szintű programok tesztelésére kidolgozott módszerem azon alapul, hogy egy már megoldott ZDO problémából egy formálisan ab initio szintű problémát állítunk elő.

Számos összehasonlító számítást végeztem a különböző egyelektron-módszerek teljesítőképességének összevetése céljából. Négyelektronos PPP és CNDO/2 modellek esetén az eredményeket az adott modell keretein belül egzakt teljes CI eredményekkel is összehasonlítottam.

Transz-butadién molekula  $\pi$ -elektron-rendszerére a PPP integrálközelítési séma kétféle parametrizációja esetén az EHF módszer a korrelációs energia 91 illetve 86 % -át veszi figyelembe; az EHF és teljes CI hullámfüggvények átfedése mindkét esetben  $\sim 0,99$ . A parametrizációtól függetlenül feltűnően jó eredményeket ad az EHF módszer az antiaromás ciklobutadién  $\pi$ -elektronjaira: az EHF és teljes CI hullámfüggvények átfedése csak kb.  $10^{-6}$ -tal tér el az egységtől, az energiák csak a 7. jegyben különböznek. A ZDO szintű négyelektronos modellrendszerek potenciálgörbéire végzett számítások eredményei szerint az EHF módszer által adott energia hibája minden magtávolságnál számottevően kisebb, mint amit a többi egyelektron-módszerrel kaphatunk. CNDO/2 szinten a B-H molekulára az EHF módszer a teljes CI-vel gyakorlatilag azonos potenciálgörbét ad. A túl nagy kötési energia magának a CNDO/2 parametrizációnak következménye.

A nagyobb konjugált molekulák  $\pi$ -elektron-rendszere esetén is az EHF módszer a korrelációs energia számottevően nagyobb részét veszi figyelembe, mint az UHF vagy az UHF+SP módszer, s teljesítőképessége sokkal kevésbé rendszerfüggő.

Lineáris poliének  $\pi$ -elektron modelljén Kertész Miklóssal vizsgáltuk azt a kérdést, hogy miként változik a különböző egyelektron-módszerek viszonya az elektronszám növekedésével. Megállapítottuk, hogy közepes rendszerekre (20-40 elektron) a spinprojekció jelentősége még nagy, de a kategóriába tartozó nagyobb molekulákra már egyszerűsített EHF eljárások is elégségesek lehetnek.

Az EHF módszerrel allil gyökre kapott spinsűrűségek igen jól egyeznek a teljes CI számítással nyert illetve a kísérletből visszaszámolt értékekkel.

A BH molekula potenciálgörbéjére végzett ab initio számításaim azt mutatják, hogy az EHF módszer ugyan nem vagy alig veszi figyelembe az

atomi korrelációt illetve a korrelációnak azt a részét, amely a molekulában is atomi jellegűnek tekinthető, de megfelelő bázis alkalmazása esetén jól írja le egy  $\sigma$ -kötés kialakulását és a korrelációs energia ezzel járó megváltozását. Az egyszerűbb UHF+SP módszer viszont az indokolatlan extrémumok fellépése miatt potenciálgörbék számítására nem alkalmas.

Minden rendszer esetén elemeztem a hullámfüggvény térbeli szimmetriájával kapcsolatos kérdéseket. Bár az EHF módszer csak a hullámfüggvény korrekt spinfüggvény voltát garantálja, de nem tartalmaz megszorításokat a térbeli szimmetriával kapcsolatban, az EHF hullámfüggvények általában megfelelnek a molekula szimmetriájának. Térbeli "szimmetria-dilemmával" csak a nem-alternáló fulvén  $\pi$ -elektronjai esetén valamint lineáris rendszereknél találkoztam. Fulvén esetén két megoldást kaptam, a szimmetriasértő megoldáshoz valamivel alacsonyabb energia tartozik. A lineáris rendszerek esetén fellépő szimmetria-problémákat valószínűleg el lehetne kerülni, ha a  $p_x, p_y, p_z$  pályák helyett a problémához jobban simuló  $p_0, p_{\pm}$  pályákat használnánk.

Befejezésül megállapítható, hogy sikerült tisztáznom néhány az EHF módszerrel kapcsolatos elméleti kérdést; az EHF egyenletek levezetése és analízise valamint a megoldásukra szolgáló algoritmus s a megfelelő kiegészített egyenletek kidolgozása jelentősen megkönnyítette a módszer gyakorlati alkalmazását; az elvégzett számítások módot adtak arra, hogy képet alkossunk az EHF módszer lehetőségeiről és korlátairól. Várható, hogy az EHF formalizmus kidolgozása és az alkalmazásából leszűrt tapasztalatok segítséget és útmutatást nyújthatnak a kémiai kötés természetének mélyebb megértését célzó további kutatásokhoz is.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.

Disszertációm egyes pontjaiban név szerint is megemlítem azokat a kollégákat, akiktől egy-egy felmerült probléma megoldásához értékes segítséget kaptam. Kérem mindannyiukat, fogadják hálás köszönetem.

Külön is köszönetet tartozom mondani Biczó Gézának és Kertész Miklósnak a rendszeres szakmai kontaktusért, a munkám iránti állandó figyelemért és a szoros együttműködésért, aminek számomra igen nagy jelentősége volt.

Szeretném megköszönni az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete vezetőségének a munkám iránt tanúsított megbecsülést és azt, hogy biztosították az elvégzéséhez szükséges feltételeket.

Köszönöm Bars Ruthnak a kézirat egy részéhez fűzött hasznos megjegyzéseit.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK.

A disszertáció témájával kapcsolatos dolgozatok (logikai sorrendben):

1. I.Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations.  
Acta Phys.Hung. 30, 373-379 (1971)
2. I.Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations II.  
Acta Phys.Hung. 34, 83-96 (1973)
3. I.Mayer: On the derivation of the Hartree-Fock equations III.  
Introduction of the LCAO formalism. Acta Phys.Hung. 36, 11-17  
(1974)
4. I.Mayer: On the generalized Brillouin theorem for spin-projected  
wave functions. Acta Phys.Hung. 34, 305-309 (1973)
5. I.Mayer: Derivation of the extended Hartree-Fock equations.  
Chem.Phys.Letters 11, 397-400 (1971)
6. I.Mayer, J.Ladik and G.Biczó: Spin-projected extended Hartree-Fock  
equations. Internat.J.Quantum Chem. 7, 583-608 (1973)
7. I.Mayer: Spin-Projected extended Hartree-Fock equations II.  
Odd-electron systems. Internat.J.Quantum Chem. 8, 893-899 (1974)
8. I.Mayer: On the derivation of the extended Hartree-Fock equations I.  
A simple derivation using specified variations.  
Acta Phys.Hung. 37, 39-52 (1974)
9. I.Mayer: Spin-projected EHF method: Calculations for a four-  
electron model system. Internat.J.Quantum Chem. 8, 363-372 (1974)
10. I.Mayer and J.Kondász: Spin-projected EHF method II. The equations  
for successive optimization of the orbitals in the many-electron  
case. Internat.J.Quantum Chem. 9, 517-526 (1975)
11. I.Mayer and M.Kertész: Spin-projected EHF method III. Applications  
to  $\pi$ -electron systems. Internat.J.Quantum Chem. 9, 527-536 (1975)
12. I.Mayer: Comparative studies on model potential curves.  
Acta Phys.Hung. 39, 133-141 (1975)
13. I.Mayer and M.Kertész: A comparison of different DODS methods when  
the number of electrons increases. Internat.J.Quantum Chem. 10,  
961-966 (1976)
14. Mayer I.: Az extended Hartree-Fock módszer. Kém.Közl. 46,  
397-402 (1976)
15. I.Mayer: A comparison of potential curves given by different one  
electron methods. (előkészületben).



IRODALOM.

1. A.D. McLachlan: Mol. Phys. 3, 233 /1960/
2. P.-O. Löwdin: Adv. Chem. Phys. 2, 207 /1959/
3. K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. 34, 326 /1962/
4. J.C. Slater: Phys. Rev. 82, 538 /1951/
5. G. Berthier: Compt. Rend. 238, 91 /1954/
6. G. Berthier: J. Chim. phys. 51, 363 /1954/
7. J.A. Pople, R.K. Nesbet: J. Chem. Phys. 22, 571 /1954/
8. G.W. Pratt, Jr.: Phys. Rev. 102, 1303 /1956/
9. R.K. Nesbet: Rev. Mod. Phys. 33, 28 /1961/
10. A.T. Amos, G.G. Hall: Proc. Roy. Soc. A263, 483 /1961/
11. A.T. Amos, L.C. Snyder: J. Chem. Phys. 41, 1773 /1964/
12. L.C. Snyder, A.T. Amos: J. Chem. Phys. 42, 3670 /1965/
13. J. Koutecký: J. Chem. Phys. 46, 2443 /1967/
14. T.A. Claxton, N.A. Smith: Theoret. Chim. Acta 22, 399 /1971/
15. H. Fukutome: Progr. Theoret. Phys. 47, 1156 /1972/
16. H. Fukutome: Progr. Theoret. Phys. 49, 22 /1973/
17. J. Ladik, P. Otto: Chem. Phys. Lett. 31, 83 /1975/
18. P.-O. Löwdin: Ann. Acad. Reg. Sci. Upsaliensis 2, 127 /1958/
19. P.-O. Löwdin: Phys. Rev. 97, 1509 /1955/
20. P.-O. Löwdin: Phys. Rev. 97, 1474 /1955/
21. G. Das, A.C. Wahl: J. Chem. Phys. 44, 87 /1966/
22. K. Jug: Theoret. Chim. Acta 30, 231 /1973/
23. E.A. Hylleraas: Z. Physik 54, 347 /1929/
24. C. Eckart, Phys. Rev. 36, 878 /1930/
25. S. Weinbaum: J. Chem. Phys. 1, 593 /1933/
26. G.W. Pratt, Jr.: Phys. Rev. 92, 278 /1953/
27. R. McWeeny, B.T. Sutcliffe: "Methods of Molecular Quantum Mechanics" Academic Press, London, 1969
28. L. Zülicke: "Quantenchemie. Ein Lehrgang." v.I. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973
29. Kapuy E., Török F.: "Az atomok és molekulák kvantumelmélete", Akadémiai Kiadó, Budapest 1975
30. R. Pauncz: "Alternant Molecular Orbital Method" Saunders, Philadelphia, 1967
31. P.-O. Löwdin: Phys. Rev. 97, 1474, 1490, 1509 /1955/
32. J.K. Percus, A. Rotenberg: J. Math. Phys. 3, 928 /1962/
33. F. Sasaki, K. Ohno: J. Math. Phys. 4, 1140 /1963/
34. V.H. Smith, Jr.: J. Chem. Phys. 41, 277 /1964/
35. R. Manne: Theoretica Chimica Acta 6, 116 /1966/
36. J. Kouba, Y. Öhrn: Internat. J. Quantum Chem. 3, 513 /1969/
37. V.H. Smith, Jr., F.E. Harris: J. Math. Phys. 10, 771 /1969/
38. P. van Leuven: Physica 45, 86 /1969/
39. K. Mano: J. Chem. Phys. 52, 2785 /1970/
40. C.R. Sarma: Internat. J. Quantum Chem. 9, 1109 /1975/
41. P.-O. Löwdin, 23. old. a "Calcul des Fonctions d'Onde Moléculaire"-ben /Éditions du CNRS/ Paris, 1958
42. Berencz F.: Magy. Fiz. Foly. 8, 223, 1960
43. F. Berencz, R. Pauncz: Proc. Phys. Soc. 71, 145 /1958/
44. F. Berencz: Proc. Phys. Soc. 71, 152 /1958/
45. Berencz F.: Magy. Fiz. Foly. 11, 479 /1963/
46. H. Yoshizumi, I. Itoh: J. Chem. Phys. 23, 412 /1955/
47. I. Itoh, H. Yoshizumi: J. Phys. Soc. Japan 10, 201 /1955/
48. R. Lefebvre, H.H. Dearman, H.M. McConnell: J. Chem. Phys. 32, 176 /1960/



49. H.H. Dearman, R. Lefebvre: J. Chem. Phys. 34, 72 /1961/
50. R. Pauncz, J. de Heer, P.-O. Löwdin: J. Chem. Phys. 36, 2247 /1962/
51. R. Pauncz, J. de Heer, P.-O. Löwdin: J. Chem. Phys. 36, 2257 /1962/
52. J. de Heer: J. Phys. Chem. 66, 2288 /1962/
53. H. Fischer: J. Chem. Phys. 37, 1094 /1962/
54. J. de Heer: J. Chem. Phys. 37, 2080 /1962/
55. R. Pauncz: J. Chem. Phys. 37, 2739 /1962/
56. R. Pauncz: Tetrahedron 19, Suppl. 2, 43 /1963/
57. C.A. Coulson: Tetrahedron 19, Suppl. 2, 49 /1963/
58. J. Moskowicz: J. Chem. Phys. 38, 677 /1963/
59. J. de Heer, R. Pauncz, J. Chem. Phys. 39, 2314 /1963/
60. J. de Heer: Rev. Mod. Phys. 35, 631 /1963/
61. J.D. Swalew, J. de Heer: J. Chem. Phys. 40, 378 /1964/
62. R. Pauncz: 433. old. a "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology"-ban /szerk. P.-O. Löwdin és B. Pullman/ Academic Press, New York, 1964.
63. Z. Silberman, Z. Gershgorin, R. Pauncz: Internat. J. Quantum Chem. 2, 453 /1968/
64. P. Lindner, S. Lunell: Internat. J. Quantum Chem. 1, 841 /1967/
65. S. Lunell, P. Lindner: J. Chem. Phys. 48, 2752 /1968/
66. I. Tamir, R. Pauncz: Internat. J. Quantum Chem. 2, 433 /1968/
67. R. Pauncz: 185. old. a "Physical Chemistry. An Advanced Treatise. V. III. Electronic Structure of Atoms and Molecules." /szerk. D. Henderson/ Academic Press, New York-London, 1969
68. B. Laskowski, P. van Leuven: Internat. J. Quantum Chem. 5, 507 /1971/; erratum: 7, 134 /1973/
69. W.H. Adams: J. Chem. Phys. 39, 23 /1963/
70. P.-O. Löwdin: Adv. in Phys. 5, 1 /1956/
71. P.-O. Löwdin: J. Appl. Phys. Suppl. 33, 251 /1962/
72. G. Dermit: Phys. Rev. 127, 1110 /1962/
73. J.-L. Calais: Arkiv Fysik 28, 479, 511 /1965/
74. O. Goscinski, J.-L. Calais: Arkiv Fysik 29, 135 /1965/
75. E.G. Larson, W.R. Thorson: J. Chem. Phys. 45, 1539 /1966/
76. J.-L. Calais: Internat. J. Quantum Chem. 1S, 661 /1967/
77. J.-L. Calais, G. Sperber: Internat. J. Quantum Chem. 7, 501 /1973/
78. G. Sperber, J.-L. Calais: Internat. J. Quantum Chem. 7, 521 /1973/
79. G. Sperber: Internat. J. Quantum Chem. 7, 537 /1973/
80. M. Dugay, J. Thomas: Internat. J. Quantum Chem. 9, 1087 /1975/
81. C.A. Coulson, G.S. Rushbrooke: Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 193 /1940/
82. J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 /1953/
83. G.G. Hall, A.T. Amos: 447 old. a "Physical Chemistry. An Advanced Treatise. v. III. Electronic Structure of Atoms and Molecules" /szerk. D. Henderson/ Academic Press, New York - London, 1969.
84. P.-O. Löwdin: 601. old. a "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State"-ban /szerk. P.-O. Löwdin/ Academic Press, New York, 1966.
85. P.-O. Löwdin: Rev. Mod. Phys. 34, 520 /1962/
86. P.-O. Löwdin: Rev. Mod. Phys. 35, 496 /1963/
87. P.-O. Löwdin: Rev. Mod. Phys. 36, 966 /1964/
88. P.-O. Löwdin: Adv. Chem. Phys. 14, 283 /1969/
89. I.I. Ukrainsky, Yu.A. Kruglyak, H. Preuss, R. Janoschek: Teor. Ekszp. Him. 8, 299 /1972/
90. Y.I. Gorlov, I.I. Ukrainsky: Preprint No ITP-73-138R, Kijev, 1973
91. Y.I. Gorlov, I.I. Ukrainsky: Preprint No ITP-74-69E, Kijev, 1974
92. N.A. Popov: Zs. Sztrukt. Him. 11, 727 /1970/
93. J. Gerratt: Adv. At. Molec. Phys. 7, 141 /1971/
94. S. Lunell: Phys. Rev. A1, 360, 1970
95. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 157, 73 /1967/

96. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 157, 81 /1967/
97. W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 48, 450 /1968/
98. W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 48, 5537 /1968/
99. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 157, 93 /1967/
100. W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 48, 1008 /1968/
101. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 169, 120 /1968/
102. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 176, 106 /1968/
103. R.C. Ladner, W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 51, 1073 /1969/
104. W.A. Goddard III.: Phys. Rev. 182, 48 /1969/
105. R.J. Blint, W.A. Goddard III.: Chem. Phys. Lett. 5, 302 /1970/
106. S.L. Guberman, W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 53, 1802 /1970/
107. W.A. Goddard III.: Internat. J. Quantum Chem. 3S, 593 /1970/
108. W.A. Goddard III.: J. Chem. Phys. 56, 3348 /1972/
109. P.-O. Löwdin, O. Goscinski: Internat. J. Quantum Chem. 3S, 533 /1970/
110. I.K. Snook: Chem. Phys. Lett. 13, 229 /1972/
111. W.A. Goddard III., T.H. Dunning, Jr., W.J. Hunt, P.J. Hay: Accounts of Chem. Res. 6, 368 /1973/
112. Yu. A. Kruglyak, I.I. Ukrainsky: személyes közlés
113. I.I. Ukrainsky: Kandidátusi értekezés tézisei, Kijev, 1971
114. I.I. Ukrainsky, Yu.A. Kruglyak: Preprint No ITP-73-3R, Kijev, 1973
115. R. Lefebvre, Y.G. Smeyers: Internat. J. Quantum Chem. 1, 403 /1967/
116. U. Kaldor: J. Chem. Phys. 48, 835 /1968/
117. F.E. Harris: Mol. Phys. 11, 243 /1966/
118. F.E. Harris: J. Chem. Phys. 46, 2769 /1967/
119. F.E. Harris: J. Chem. Phys. 47, 1047 /1967/
120. F.E. Harris: Adv. Quantum Chem. 3, 61 /1967/
121. I.I. Ukrainsky: Internat. J. Quantum Chem. 6, 473 /1972/
122. R. Lefebvre, R. Prat: Chem. Phys. Lett. 1, 388 /1967/
123. R. Lefebvre, R.F. Pratt: Internat. J. Quantum Chem. 3, 93 /1969/
124. F.R. Burden: Internat. J. Quantum Chem. 6, 647 /1972/
125. J.E. Harriman: Quantum Chem. Group, Uppsala Univ. Preprint No 97 /1963/
126. J.E. Harriman: Quantum Chem. Group, Uppsala Univ. Preprint No 104/1963/
127. J.E. Harriman: J. Chem. Phys. 40, 2827 /1964/
128. A. Hardisson, J.E. Harriman: J. Chem. Phys. 46, 3639 /1967/
129. J. Simons, J.E. Harriman: J. Chem. Phys. 51, 296 /1969/
130. Biczó Géza, publikálatlan eredmények
131. D.H. Phillips, J.C. Schug: J. Chem. Phys. 61, 1031 /1974/
132. J.E. Harriman: 139 old. "La Structure Hyperfine Magnétique des Molécules" des Atomes et /Éditions du CNRS/ Paris, 1967
133. K.M. Sando, J.E. Harriman: J. Chem. Phys. 47, 180 /1967/
134. J.E. Harriman, K.M. Sando: J. Chem. Phys. 48, 5138 /1968/
135. M.M. Mestechkin: Internat. J. Quantum Chem. 1, 421 /1967/
136. M.M. Mestechkin: Internat. J. Quantum Chem. 7, 425 /1973/
137. M.M. Mestechkin, G.E. Whyman: Internat. J. Quantum Chem. 8, 45 /1974/
138. V. Klimo, J. Tiño: Internat. J. Quantum Chem. 10, 761 /1976/
139. M. Rosenberg: Diss. Abstr. Int. B. 36, 1785 /1975/
140. M. Rosenberg, F. Martino: J. Chem. Phys. 63, 5345 /1975/
141. F.A. Matsen: Adv. Quantum Chem. 1, 59 /1964/
142. R.D. Poshuta, R.W. Kramling: Phys. Rev. 167, 139 /1968/
143. J.J. Sullivan: J. Math. Phys. 9, 1369 /1968/
144. J.I. Musher: J. Chem. Phys. 50, 3741 /1969/
145. S. Hameed, S. Hui, J.I. Musher, J.M. Shullman: J. Chem. Phys. 51, 502 /1969/
146. F.A. Matsen, A.A. Cantu: J. Phys. Chem. 73, 2488 /1969/
147. K. Ruedenberg, R.D. Poshuta: Adv. Quantum Chem. 6, 268 /1972/
148. J.J. Sullivan: Phys. Rev. A5, 29 /1972/
149. T.K. Lim: Internat. J. Quantum Chem. 9, 981 /1975/
150. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 48, 1752 /1968/

151. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 50, 1206 /1969/
152. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 50, 1214 /1969/
153. L.G. Heikes, G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 52, 888 /1970/
154. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 52, 893 /1970/
155. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 58, 407 /1973/
156. G.A. Gallup: J. Chem. Phys. 58, 2181 /1973/
157. G.A. Gallup: Adv. Quantum Chem. 7, 113 /1973/
158. R. Lefebvre: Cahiers Phys. 13, 369 /1959/
159. J.P. Dahl, H. Johanson, D.R. Truax, T. Ziegler: Chem. Phys. Lett. 6, 64 /1970/
160. B. Levy, G. Berthier: Internat. J. Quantum Chem. 2, 307 /1968/
161. C.A. Coulson, Mol. Phys. 20, 687 /1971/
162. F. Grein, T.C. Chang: Chem. Phys. Lett. 12, 44 /1971/
163. S.T. Epstein: "The Variation Method in Quantum Chemistry", Academic Press, 1974
164. U. Kaldor: J. Chem. Phys. 49, 6 /1968/
165. U. Kaldor: Phys. Rev. 176, 19 /1968/
166. U. Kaldor: Phys. Rev. 176, 71 /1968/
167. U. Kaldor, H.F. Schaefer, F.E. Harris: Internat. J. Quantum Chem. 2S, 13 /1968/
168. S. Lunell: Phys. Rev. A7, 1229 /1973/
169. Y.G. Smeyers, I. Pinto Suarez: Afinidad 25, 197 /1968/
170. F. Martino, J. Ladik: J. Chem. Phys. 52, 2262 /1970/; erratum: 54, 1432 /1971/
171. J. Ladik, F. Martino: J. Chem. Phys. 52, 2259 /1970/
172. F. Martino, J. Ladik: Phys. Rev. A3, 862 /1971/
173. F.W. Birs, S. Fraga: J. Chem. Phys. 38, 2552 /1963/
174. S. Huzinaga: J. Chem. Phys. 51, 3971 /1969/
175. H. Sklenar, Ladik J.: nem publikált eredmények
176. Suhai S., Ladik J.: személyes közlés
177. F. Martino: személyes közlés
178. A.T. Amos: Mol. Phys. 5, 91 /1962/
179. L.C. Snyder, A.T. Amos: J. Am. Chem. Soc. 86, 1647 /1964/
180. G.G. Hall, A.T. Amos: Adv. At. Mol. Phys. 1, 1 /1965/
181. A.W. Salotto, R. Burnelle: J. Chem. Phys. 52, 2936 /1970/
182. D.H. Phillips, J.C. Schug: J. Chem. Phys. 60, 1597 /1974/
183. T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura, H. Kato: J. Chem. Phys. 51, 669 /1969/
184. N.E. Kruglyak, E. Gey, Yu.A. Kruglyak: Preprint No ITP-73-132R, Kijev, 1973
185. R.D. Brown, G.R. Williams: Mol. Phys. 25, 673 /1973/
186. R. Stösser, R. Lück, J. Sauer, Ch. Jung, H. Henning: Z. phys. Chem. 256, 574 /1975/
187. P. Cremaschi, A. Gamba, G. Morosi, M. Simonetta: Theoret. Chim. Acta 41, 177 /1976/
188. Y.G. Smeyers: An. Fis. /Madrid/ 67, 17 /1971/
189. Y.G. Smeyers, L. Doreste-Suarez: Internat. J. Quantum Chem. 7, 687 /1973/
190. Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio: Internat. J. Quantum Chem. 10, 461 /1976/
191. P.A. Cox, M.H. Wood: Theoret. Chim. Acta 41, 269, 279 /1976/
192. J.P. Auffray, J. Percus: Compt. Rend. 254, 3170 /1962/
193. A. Kancerevičius: Liet. fiz. rinkinys 8, 291 /1968/
194. G.L. Bendazzoli, P. Palmeri, C. Zauli: Chem. Phys. Lett. 8, 556 /1971/
195. C.F. Bunge, A. Bunge: J. Comput. Phys. 8, 409 /1971/
196. A.P. Jucys, V.M. Lazauskas: Internat. J. Quantum Chem. 8, 839 /1974/
197. B. Iaskowski, S. Lunell: Internat. J. Quantum Chem. S9, 175 /1975/
198. G.H. Brigman, F.A. Matsen: J. Chem. Phys. 27, 829 /1957/
199. U. Kaldor, F. Harris: Phys. Rev. 183, 1 /1969/

200. U. Kaldor: Phys. Rev. A1, 1586 /1970/
201. U. Kaldor: Phys. Rev. A2, 1267 /1970/
202. D. Kunik, U. Kaldor: J. Chem. Phys. 55, 4127 /1971/
203. D. Kunik, U. Kaldor: J. Chem. Phys. 56, 1741 /1972/
204. U. Kaldor: Chem. Phys. Lett. 14, 124 /1972/
205. E.A. Burke, J.F. Mulligan: J. Chem. Phys. 28, 995 /1958/
206. J.E. Kerwin, E.A. Burke: J. Chem. Phys. 36, 2987 /1962/
207. S. Lunell: Phys. Rev. 173, 85 /1968/
208. S. Lunell: Chem. Phys. Lett. 13, 93 /1972/
209. N.H.F. Beebe, S. Lunell: J. Phys. B. 8, 2320 /1975/
210. H. Shull, P.-O. Löwdin: J. Chem. Phys. 25, 1035 /1956/
211. H. Shull, P.-O. Löwdin: Phys. Rev. 101, 1730 /1956/
212. R.P. Hurst, J.D. Gray, G.H. Brigman, F.A. Matsen: Mol. Phys. 1, 189 /1958/
213. H. Shull, P.-O. Löwdin: J. Chem. Phys. 30, 617 /1959/
214. M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama: Rev. Mod. Phys. 32, 266 /1960/
215. O. Goscinski, J.-L. Calais: Arkiv Fysik 29, 135 /1965/
216. D.P. Chong: J. Chem. Phys. 45, 3317 /1966/
217. C.A. Coulson: Proc. Phys. Soc. 84, 511 /1964/
218. C.A. Coulson: 97. old. a "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State"-ben /szerk. P.-O. Löwdin/ Academic Press, New York - London, 1966
219. C. Froese: Phys. Rev. 150, 1 /1966/
220. C.A. Coulson, A. Hibbert: Proc. Phys. Soc. 91, 33 /1967/
221. A. Hibbert: Proc. Phys. Soc. 91, 819 /1967/
222. A. Hibbert: J. Phys. B1, 402 /1968/
223. H.F. Schaefer III.: "The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results" Addison-Wesley, Menlo Park, 1972
224. E.R. Davidson, L.L. Jones: J. Chem. Phys. 37, 2966 /1962/
225. C.F. Bunge: Phys. Rev. 154, 70 /1967/
226. Yu. A. Kunglyak, I.I. Ukrainsky: Internat. J. Quantum Chem. 4, 57 /1970/
227. I.I. Ukrainsky, Yu. A. Kruglyak: Ukr. Fiz. Zs. 15, 1068 /1970/
228. I.A. Misurkin, A.A. Ovchinikov: Teor. Ekszp. Him. 8, 291 /1972/
229. H.M. McConnell: J. Chem. Phys. 29, 244 /1958/
230. P.-O. Löwdin: Rev. Mod. Phys. 32, 328 /1960/; 34, 80 /1962/
231. W. Marshall: Proc. Phys. Soc. A78, 113 /1961/
232. N. Bessis, H. Lefebvre-Brion, C.M. Moser: Phys. Rev. 124, 1124 /1961/; 128, 213 /1962/; 130, 1441 /1963/
233. E.R. Davidson, L.L. Jones: J. Chem. Phys. 37, 1918 /1962/
234. K. Kayama: J. Chem. Phys. 39, 1507 /1963/
235. S. Lunell, P. Lindner: J. Chem. Phys. 50, 4679 /1969/
236. J.J. Sullivan: Internat. J. Quantum Chem. 3S, 601 /1970/
237. D.H. Phillips, J.C. Schug: J. Chem. Phys. 57, 3498 /1972/
238. S. Lunell: Chem. Phys. Lett. 15, 31 /1972/; /erratum: [168], 45. lábjegyzet/
239. J.F. Gouyet: Internat. J. Quantum Chem. 7, 139 /1973/
240. J. Tiño, V. Klimo: Chem. Phys. Lett. 25, 427 /1974/
241. J. Tiño, V. Klimo: Coll. Czech. Chem. Comm. 41, 960 /1976/
242. J.I. Musher: Chem. Phys. Lett. 7, 397 /1970/
243. J.C. Slater: Phys. Rev. 35, 509 /1930/
244. M.I. Petraseny, E.D. Trifonov: "Primenyenyije Tyeoriji Grup v Kvantovoj Mehanyike, Nauka, Moszkva, 1967
245. M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura: "Table of Molecular Integrals." Maruzen, Tokio, 1955
246. C.A. Coulson, I. Fischer: Phil. Mag. 40, 386 /1949/

247. Kertész Miklós: kandidátusi értekezés, Budapest, 1977 /kézirat/  
248. M. Kertész, J. Koller, A. Ažman: Phys. Rev. B14, 76 /1976/  
249. V.A. Kuprievich: személyes közlés  
250. H. Sklenar: Nem publikált eredmények  
251. C.C. J. Roothaan: Rev. Mod. Phys. 23, 69 /1951/  
252. A. Veillard: 201. old. a "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics" /szerk. G.H.F. Diercksen, B.T. Sutcliffe és A. Veillard/ R. Deidel Publ. Co., Dordrecht-Boston, 1975  
253. S. Szőke: Acta Chim. Hung. 68, 345 /1971/  
254. B.M. Szmírnov: Atomnije sztolknovenija i elementarnije processzi v gazah. Atomizdat, Moszkva, 1968  
255. M. Kertész, S. Suhai, J. Ladik: Acta Phys. Hung. 36, 77 /1974/  
256. A. Ažman, M. Žaucer, személyes közlés  
257. H.M. McConnell: J. Chem. Phys. 24, 764 /1956/  
258. J.L. Whitten: J. Chem. Phys. 44, 359 /1966/  
259. T.H. Dunning: J. Chem. Phys. 53, 2823 /1970/.

# FÜGGELÉKEK.

## 1. Függelék.

### A spinprojecionált hullámfüggvény kifejtése a "főesetben".

A spinprojecionált determináns hullámfüggvény (6) kifejtése egyike volt azoknak az alapvető irodalmi eredményeknek, amelyeket munkám során felhasználtam. A II.2. pontban részletesen bemutattam Löwdin levezetését a szingulett esetre. Ebben a függelékben ezt még kiegészítem a jelen disszertáció szempontjából is jelentős, általánosabb "főeset" vizsgálatával. (Igy nevezik azt az állapotot, amikor az  $\hat{S}_z$  operátor sajátértéke az  $\hat{S}^2$  operátor adott  $S(S+1)$  sajátértéke mellett lehetséges legnagyobb érték, vagyis  $S$ -sel egyenlő. A szingulett és dublett állapotok egyaránt ennek speciális esetei.) Az alábbi levezetés a spinprojekciós operátor (F5) alakban való felírásán alapul. Megjegyzendő, hogy a spinprojekciós operátornak ezt az alakját Löwdin [41] nyomán többen alkalmazták, azonban levezetése tudomásom szerint az irodalomban nem található meg. Ezért röviden vázolom saját levezetésem [SZ.NP] gondolatmenetét. Ezt követően lényegében Pauncz [30] megközelítését ismertetem.

A spinprojekciós operátor kommutál az antiszimmetrizáló operátorral s a térbeli függvényekre nem hat, így elegendő a vizsgálatot a spinfüggvényekre korlátozni. A továbbiakban az  $\hat{S}_z$  operátor sajátértékét  $M$ -mel jelölöm.

Az  $S=M$  "főesetben" olyan  $N$ -elektronos spinfüggvény-szorozatból indulunk ki, amely  $\mu$   $\alpha$ -t és  $\nu$   $\beta$ -t tartalmaz ( $\mu + \nu = N$ ;  $\mu - \nu = 2M = 2S$ ):

$$\psi(\mu, \nu) = \alpha(1)\alpha(2)\dots\alpha(\mu)\beta(\mu+1)\beta(\mu+2)\dots\beta(N)$$

$\psi(\mu, \nu)$  az  $\hat{S}_z$  operátor sajátfüggvénye  $M$  sajátértékkel, következésképp csak  $S \geq M$  komponenseket tartalmaz. Ennek megfelelően, ha az  $S=M$  projekciót keressük, a spinprojekciós operátornak csak az ennél nagyobb multiplicitású komponenseket kell annihilálnia:

$$\hat{O}_S^S = \prod_{\ell=S+1}^{N/2} \frac{\hat{S}^2 - \ell(\ell+1)}{S(S+1) - \ell(\ell+1)} = \prod_{\ell=S+1}^{N/2} \frac{\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z - \ell(\ell+1)}{S(S+1) - \ell(\ell+1)} \quad (F1)$$

(Az alsó  $S$  index azt mutatja, hogy (F1) az  $M=S$  esetre vonatkozik.) Az egyenletben szereplő második egyenlőség az  $\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z$  azonosságból következik. Mivel az  $\hat{S}_z$  és  $\hat{S}^2$  operátorok felcserélhetők, az (F1)-ben szereplő annihiláló operátorok alkalmazása is olyan spinfüggvényeket eredményez, amelyek az  $\hat{S}_z$  operátor sajátfüggvényei  $M=S$  sajátértékkel. Ezért (F1) jobboldalán  $\hat{S}_z^2 + \hat{S}_z - \ell(\ell+1)$  helyett írhatunk  $S(S+1) - \ell(\ell+1)$ -et, és így kapjuk [SZ.NP]:

$$\hat{O}_S^S = \prod_{\ell=S+1}^{N/2} \left[ \frac{\hat{S}_- \hat{S}_+}{S(S+1) - \ell(\ell+1)} + 1 \right] \quad (F2)$$

Bevezetve a  $q = \ell - S$  jelölést, egyszerű algebrai átalakításokkal kapjuk [SZ.NP]:

$$\hat{O}_S^S = \prod_{q=1}^{N/2-S} \left[ 1 - \frac{\hat{S}_- \hat{S}_+}{2qS + q(q+1)} \right] \quad (F3)$$

Az  $\hat{S}_+ \hat{S}_- = \hat{S}_z + 2\hat{S}_z$  azonosság alapján teljes indukcióval könnyen belátható [Sz.NP] a következő összefüggés az  $S=M$  esetre, amikor  $\hat{S}_z \hat{S}_+^k \psi = (S+k) \hat{S}_+^k \psi$ :

$$\hat{S}_+^q \hat{S}_+^q \hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}_+^{q+1} \hat{S}_+^{q+1} + q(2S+q+1) \hat{S}_+^q \hat{S}_+^q \quad (F4)$$

Az  $S=M$  esetben az (F1) spinprojekciós operátor (F3) és (F4) alapján a következő operátorösszeg alakjába írható át [41]:

$$\hat{\theta}_S^S = (2S+1)! \sum_{p=0}^{N/2-S} (-1)^p \frac{\hat{S}_-^p \hat{S}_+^p}{p! (2S+p+1)!} \quad (F5)$$

(F5) helyessége közvetlenül belátható, ha (F3)-ban csak egy annihilationáló operátort ( $q=1$ ) tekintünk, illetve ha csak az első két annihilationáló operátor ( $q=1,2$ ) szorzatát vizsgáljuk. Az általános esetre ( $q=1,2,\dots,N/2-S$ ) a bizonyítást (F4) alapján könnyű teljes indukcióval végrehajtani [Sz.NP].

A továbbiakban tehát  $\hat{S}_-^p \hat{S}_+^q \psi(\mu, \nu)$ -re lesz szükségünk. Bevezetjük a következő jelölést

$$T_m = [\alpha^{\mu-m} \beta^m] [\beta^{\nu-m} \alpha^m] \quad (F6)$$

Itt egy-egy  $[\alpha^p \beta^q]$  szögletes zárójel mindazon spinfüggvények összegét jelenti, amelyek úgy állíthatók elő, hogy  $p$  darab  $\alpha$  és  $q$  darab  $\beta$  szorzatát képezzük. Ezek száma

$$\binom{p+q}{p} = \binom{p+q}{q}.$$

(F6)-ban az első szögletes zárójel az első  $\mu$  elektronra, a második a többi  $\nu$  elektronra vonatkozik. A fellépő tagok összeszámlálásával könnyű belátni [30], hogy

$$\hat{S}_+ [\alpha^p \beta^q] = (p+1) [\alpha^{p+1} \beta^{q-1}] \quad (F7)$$

és

$$\hat{S}_- [\alpha^p \beta^q] = (q+1) [\alpha^{p-1} \beta^{q+1}] \quad (F8)$$

(F7) és (F8) ismételt alkalmazásával kapjuk [30]

$$\hat{S}_+^k [\alpha^p \beta^q] = (p+k)!/(p!) [\alpha^{p+k} \beta^{q-k}] \quad (F9)$$

illetve

$$\hat{S}_-^k [\alpha^p \beta^q] = (q+k)!/(q!) [\alpha^{p-k} \beta^{q+k}] \quad (F10)$$

$$\text{Mivel } \hat{S}_+ = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i+} \quad \text{és} \quad \hat{S}_{i+} \alpha(i) = 0,$$

$$\hat{S}_+ \psi(\mu, \nu) = \hat{S}_+ [\alpha^\mu] [\beta^\nu] = [\alpha^{\mu+1}] [\beta^{\nu-1}] \quad (F11)$$

és általában, (F9)-ből  $p=0$  helyettesítéssel,

$$\hat{S}_+^k \psi(\mu, \nu) = k! [\alpha^\mu] [\alpha^k \beta^{\nu-k}] \quad (F12)$$

Ha az  $\hat{S}_-$  operátort a következőképp bontjuk fel [30]:



$$\hat{S}_- = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i-} = \hat{S}_{I-} + \hat{S}_{II-}, \quad (F13)$$

ahol

$$\hat{S}_{I-} = \sum_{i=1}^{\mu} \hat{S}_{i-}; \quad \hat{S}_{II-} = \sum_{i=\mu+1}^N \hat{S}_{i-}, \quad (F14)$$

kapjuk [30]:

$$\hat{S}_-^p = \sum_{q=0}^p \binom{p}{q} \hat{S}_{I-}^q \hat{S}_{II-}^{p-q} \quad (F15)$$

Alkalmazva (F15)-öt (F12) jobboldalára ( $k=p$ ) kapjuk (F10) figyelembevételével [30]:

$$\begin{aligned} \hat{S}_-^p \hat{S}_+^p \psi_1(\mu, \nu) &= p! \hat{S}_-^p [\alpha^\mu] [\alpha^p \beta^{\nu-p}] = \\ &= p! \sum_{q=0}^p \binom{p}{q} \cdot q! \frac{[(\nu-p) + (p-q)]!}{(\nu-p)!} [\alpha^{\mu-q} \beta^q] [\alpha^q \beta^{\nu-q}] = \\ &= (p!)^2 \sum_{q=0}^p \binom{\nu-q}{\nu-p} T_q \end{aligned} \quad (F16)$$

Ezt behelyettesítve (F5)-be és az egyforma indexű  $T$ -kat összegyűjtve egyszerű algebrai átalakítások után kapjuk [30]

$$\hat{O}_S^S \psi_1(\mu, \nu) = \sum_{q=0}^{\nu} c_q T_q, \quad (F17)$$

ahol [30]

$$c_q = \sum_{p=q}^{\nu} (-1)^p \frac{(2S+1)! p!}{(2S+1+p)!} \binom{\nu-q}{\nu-p}, \quad (F18)$$

(F18) már lehetővé teszi, hogy kiszámítsuk a Sanibel-koefficiensek értékét bármely  $S=M$  esetben. Elméleti szempontból azonban kíváncsok, hogy az (F18) kifejezést analitikusan felösszegezzük. Ez algebrai módszerekkel nehézkes, ezért Pauncz a következőképp jár el [30]: Ha (F17)-re hatunk az  $\hat{S}_+$  operátorral, zérust kapunk, mivel  $\hat{O}_S^S \psi_1(\mu, \nu)$  az adott  $S$  mellett lehetséges legnagyobb  $S_z$  vetülettel rendelkezik.  $\hat{S}_+$ -t (F13)-hoz hasonlóan két részre bontva és a megfelelő tagokat összegyűjtve Pauncz a következő rekurziós képletet kapja:

$$c_q = -\frac{q}{\mu-q+1} c_{q-1}, \quad (F19)$$

amelyet ismételten alkalmazva nyerhető [30]:

$$c_q = (-1)^q \binom{\mu}{q}^{-1} \cdot c_0. \quad (F20)$$

Vagyis az  $S=M$  esetben a Sanibel-koefficiensek között mindig ugyanolyan jellegű összefüggés áll fenn, mint amelyet szingulett speciális esetére már láttunk.  $c_0$ -ra az összegezést végrehajtva kapható [30]  $c_0 = (2S+1)/(\mu+1)$ , így végül

$$c_q = (-1)^q \frac{2S+1}{\mu+1} \binom{\mu}{q}^{-1} \quad (F21)$$

Megjegyzem, hogy általános esetben a Sanibel-koefficiensekre használatosak részletesebb jelölések, pl.  $C_q(S, M, \mu)$  is.



## 2. Függelék.

### Az egyelektron-pályák párosítása.

A párosítási tételnek az elméletben központi szerepe van. Ezért, s a pályák párosításának gyakorlati végrehajtásával kapcsolatos, a II.5. pontban említett problémák miatt célszerű a kérdést kicsit részletesebben is megvizsgálni. Az alábbi megközelítés [Sz.NPI] némileg eltér az irodalomból ismerttől, s talán a probléma kicsit mélyebb vizsgálatát is lehetővé teszi.

Jelöljük a párosítás előtt  $\alpha$  spinnel betöltött pályákat  $|a_i\rangle$ -vel, a  $\beta$  spinnel betöltött pályákat  $|b_j\rangle$ -vel. Vessük alá az  $|a_i\rangle$  illetve  $|b_j\rangle$  pályákat az  $\underline{U}$  illetve  $\underline{V}$  unitér transzformációnak; az így kapott pályákat jelöljük  $|a'_i\rangle$ -vel illetve  $|b'_j\rangle$ -vel:

$$|a'_i\rangle = \sum_{k=1}^{\mu} |a_k\rangle U_{ki} ; \quad |b'_j\rangle = \sum_{\ell=1}^{\nu} |b_\ell\rangle V_{\ell j} \quad , \quad (F22)$$

ahol  $\mu$  az  $\alpha$  spinnel,  $\nu$  a  $\beta$  spinnel betöltött pályák száma. Az  $|a_i\rangle$  és  $|a'_i\rangle$  illetve a  $|b_j\rangle$  és  $|b'_j\rangle$  pályák ugyanazokat az altereket feszítik ki; az ezekre az alterekre való projekció  $\hat{P}^a$  illetve  $\hat{P}^b$  operátorra természetesen invariáns az unitér transzformációkra:

$$\hat{P}^a = \sum_{i=1}^{\mu} |a_i\rangle \langle a_i| = \sum_{j=1}^{\mu} |a'_j\rangle \langle a'_j| \quad , \quad (F23a)$$

és

$$\hat{P}^b = \sum_{k=1}^{\nu} |b_k\rangle \langle b_k| = \sum_{\ell=1}^{\nu} |b'_\ell\rangle \langle b'_\ell| \quad . \quad (F23b)$$

Jelöljük  $\underline{D}$ -vel azt a  $\mu \times \nu$  méretű mátrixot, amelynek elemei a  $D_{ij} = \langle a_i | b_j \rangle$  átfedési integrálok. Vizsgáljuk meg, hogyan változik a  $\underline{D}$  mátrix az  $\underline{U}$  és  $\underline{V}$  unitér transzformációk hatására:

$$\begin{aligned} D'_{ij} &= \langle a'_i | b'_j \rangle = \sum_{k=1}^{\mu} \sum_{\ell=1}^{\nu} U_{ki}^* \langle a_k | b_\ell \rangle V_{\ell j} = \\ &= \sum_{k=1}^{\mu} \sum_{\ell=1}^{\nu} U_{ki}^* D_{k\ell} V_{\ell j} = (\underline{U}^+ \underline{D} \underline{V})_{ij} \quad . \end{aligned} \quad (F24)$$

Képezzük továbbá a

$$\hat{Q}^a = \hat{P}^a \hat{P}^b \hat{P}^a \quad (F25)$$

hermitikus operátort és vizsgáljuk meg ennek sajátérték-egyenletét:

$$\hat{Q}^a |d_i\rangle = \varepsilon_i |d_i\rangle \quad . \quad (F26)$$

Minden olyan  $|d_i\rangle$  pálya, amely az összes betöltött  $|a_i\rangle$  pályára ortogonális ( $\hat{P}^a |d_i\rangle = 0$ ) ennek az egyenletnek sajátfüggvénye 0 sajátértékkel. Következésképp az (F26) egyenletnek legfeljebb  $\mu$  darab nem zérus sajátértéke lehet. Behelyettesítve (F25)-öt (F26)-ba és az első  $\hat{P}^a$  operátort részletesen kiírva

$$\sum_{j=1}^{\mu} |a_j\rangle \langle a_j | \hat{P}^b \hat{P}^a |d_i\rangle = \varepsilon_i |d_i\rangle \quad (F27)$$

kapjuk, hogy a nem zérus sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények az  $|a_i\rangle$  pályák lineárkombinációiként írhatók fel. Mivel  $\hat{Q}^a$  hermitikus operátor, a fentiekből következik, hogy  $\hat{Q}^a$  nem zérus sajátértékkel

rendelkező sajátfüggvényei vagy kifeszítik az  $|a_i\rangle$  pályák alterét, vagy - ha számuk  $\mu$ -nél kevesebb - megfelelő számú zérus sajátértékű függvény hozzáadásával kiegészíthetők úgy, hogy ebben az alterben egy ortonormált bázist kapjunk.

Tehát az (F26) sajátérték-probléma megoldásához elegendő a  $\hat{Q}^a$  operátort az  $|a_i\rangle$  pályák alterében vizsgálni; ehhez a

$$\begin{aligned} Q_{ij}^a &= \langle a_i | \hat{Q}^a | a_j \rangle = \langle a_i | \hat{P}^a \hat{P}^b \hat{P}^a | a_j \rangle = \langle a_i | \hat{P}^b | a_j \rangle = \\ &= \sum_{k=1}^{\nu} \langle a_i | b_k \rangle \langle b_k | a_j \rangle = \sum_{k=1}^{\nu} D_{ik} D_{kj}^+ = (DD^+)_{ij} \end{aligned} \quad (F28)$$

elemekkel rendelkező hermitikus mátrix

$$\underline{U}^+ \underline{Q}^a \underline{U} = \underline{U}^+ \underline{D} \underline{D}^+ \underline{U} = \underline{\varepsilon} \quad (F29)$$

sajátérték-problémáját kell megoldani. (Itt  $\underline{\varepsilon}$  diagonális mátrix, s (F28)-ban kihasználtuk, hogy  $\langle a_i | \hat{P}^a = \langle a_i |$  stb.) Az (F26) egyenletnek az  $|a_i\rangle$  pályák alterét kifeszítő keresett megoldásait tehát az

$$|a'_i\rangle = \sum_{k=1}^{\mu} |a_k\rangle U_{ki} \quad (F30)$$

pályák adják.

Hasonló megfontolások alkalmazhatók a

$$\hat{Q}^b = \hat{P}^b \hat{P}^a \hat{P}^b \quad (F31)$$

hermitikus operátor sajátfüggvényeire is. A nem zérus sajátértékkel rendelkező sajátfüggvények a  $|b_i\rangle$  pályák alterébe esnek, s szükség esetén megfelelő számú zérus sajátértékű függvénnyel kiegészítve ebben az alterben ortonormált bázist alkotnak. Ezeket a függvényeket felírhatjuk mint

$$|b'_j\rangle = \sum_{\ell=1}^{\nu} |b_{\ell}\rangle V_{\ell j} \quad (F32)$$

ahol a  $\underline{V}$  unitér mátrix diagonalizálja a

$$Q_{ij}^b = \langle b_i | \hat{P}^b \hat{P}^a \hat{P}^b | b_j \rangle = \langle b_i | \hat{P}^a | b_j \rangle = (D^+ D)_{ij} \quad (F33)$$

elemekkel rendelkező hermitikus mátrixot.

Látható, hogy a  $\hat{Q}^a$  illetve  $\hat{Q}^b$  operátoroknak a betöltött pályák alterében való diagonalizálása - ezekbe az alterekbe esnek az operátorok nem zérus sajátértékkel rendelkező sajátfüggvényei - ekvivalens azzal, hogy az  $|a_i\rangle$  pályák alterében a  $\hat{P}^b$ , illetve a  $|b_j\rangle$  pályák alterében a  $\hat{P}^a$  operátort kell diagonalizálni. Látni fogjuk, hogy ez a pályák párosításának szükséges feltétele. A  $\hat{P}^b$  operátor mátrixelemeit az  $|a_i\rangle$  pályák alterében a  $\underline{D} \underline{D}^+$ , a  $\hat{P}^a$  operátor mátrixelemeit a  $|b_i\rangle$  pályák alterében a  $\underline{D}^+ \underline{D}$  mátrixok megfelelő elemei adják.

Az (F30)-ban definiált  $|a'_i\rangle$  pálya a  $\hat{Q}^a$  operátor sajátfüggvénye  $\varepsilon_i$  sajátértékkel:

$$\hat{Q}^a |a'_i\rangle = \hat{P}^a \hat{P}^b \hat{P}^a |a'_i\rangle = \varepsilon_i |a'_i\rangle \quad (F34)$$

(F34)-et  $\langle b'_j |$ -vel szorozva kapjuk:

$$\langle b'_j | \hat{P}^a \hat{P}^b \hat{P}^a |a'_i\rangle = \varepsilon_i \langle b'_j | a'_i \rangle \quad (F35)$$

Mivel  $\langle b_j | = \langle b_j | \hat{P}^b$  és  $\hat{P}^a | a_i \rangle = | a_i \rangle$ , (F35)-öt átírhatjuk mint

$$\langle b_j | \hat{P}^b \hat{P}^a \hat{P}^b | a_i \rangle = \langle b_j | \hat{Q}^b | a_i \rangle = \varepsilon_i \langle b_j | a_i \rangle \quad (F36)$$

$| b_j \rangle$  viszont a  $\hat{Q}^b$  operátor sajátfüggvénye:

$$\hat{Q}^b | b_j \rangle = \hat{P}^b \hat{P}^a \hat{P}^b | b_j \rangle = \eta_j | b_j \rangle \quad (F37)$$

Ekkor  $\langle b_j | \hat{Q}^b = \eta_j \langle b_j |$  ( $\eta_j$  valós), és ezt behelyettesítve (F36)-ba kapjuk:

$$\eta_j \langle b_j | a_i \rangle = \varepsilon_i \langle b_j | a_i \rangle, \quad (F38)$$

azaz

$$(\eta_j - \varepsilon_i) \langle b_j | a_i \rangle = 0 \quad (F39)$$

Ha az adott  $| a_i \rangle$  minden  $| b_j \rangle$ -re ortogonális, akkor  $\hat{P}^b \hat{P}^a | a_i \rangle = \hat{P}^b | a_i \rangle = 0$ , és  $\hat{Q}^a$  definíciójából következik, hogy  $| a_i \rangle$ -höz az (F29), (F34) egyenletekben 0 sajátérték tartozik. Megfordítva, ha  $\varepsilon_i = 0$ , (F34)-ből következik, hogy

$$\begin{aligned} \langle a_i | \hat{P}^a \hat{P}^b \hat{P}^a | a_i \rangle &= \langle a_i | \hat{P}^b | a_i \rangle = \\ &= \sum_{k=1}^j \langle a_i | b_k \rangle \langle b_k | a_i \rangle = \sum_{k=1}^j |\langle a_i | b_k \rangle|^2 = 0, \end{aligned} \quad (F40)$$

vagyis a  $\hat{Q}^a$  operátor (s így a  $\underline{D}\underline{D}^+$  mátrix) zérus sajátértékű sajátfüggvényeihez az összes  $| b_k \rangle$  pályára ortogonális (F30) sajátvektorok tartoznak.

Ha viszont egy  $\langle b_j | a_i \rangle \neq 0$ , akkor a megfelelő  $\eta_j = \varepsilon_i$ . Ebből következik, hogy  $| a_i \rangle$  csak akkor lehet nem ortogonális egynél több  $| b_j \rangle$  pályára, ha azokhoz mind egyforma,  $\varepsilon_i$ -vel egyenlő  $\eta_j$  sajátérték tartozik. Mivel ugyanezek a megfontolások érvényesek a  $| b_j \rangle$  pályára is, a  $\hat{Q}^a$  és  $\hat{Q}^b$  operátorok (illetve a  $\underline{D}\underline{D}^+$  és  $\underline{D}^+ \underline{D}$  mátrixok) nem zérus sajátértékei páronként egyenlőek\*. Ha az összes sajátérték különböző vagy zérus, (F39) illetve (F40) szerint a pályák párosítottak lesznek. Ha a sajátértékek között egyformák is vannak (több  $\eta_j$  egyforma és egyenlő az adott  $\varepsilon_i$ -vel), akkor  $| a_i \rangle$  csak azokra a  $| b_k \rangle$ -kra lesz feltétlenül ortogonális, amelyekre  $\eta_k \neq \varepsilon_i$ . Ennek következménye az, hogy - mint már a II.5. pontban is hangsúlyoztam - a  $\underline{D}\underline{D}^+$  és  $\underline{D}^+ \underline{D}$  mátrixok külön-külön való diagonalizálása degenerált sajátértékek esetén nem feltétlenül biztosítja a pályák párosítását.

Tegyük fel, hogy  $\mu = \nu$  és vizsgáljuk ismét az

$$\underline{U}^+ \underline{D}\underline{D}^+ \underline{U} = \underline{\varepsilon} \quad (F41)$$

sajátérték-egyenletet. Ha  $\underline{D}$  nem szinguláris, az egyenletet átírhatjuk az

$$\underline{U}^+ \underline{D} = \underline{\varepsilon} \underline{U}^+ (\underline{D}^+)^{-1} \quad (F42)$$

alakba. (F24) szerint, ha a pályákat az  $\underline{U}$  illetve  $\underline{V}$  unitér transzformációnak vetjük alá, az új  $\langle a_i | b_j \rangle$  átfedési integrálokat a  $\underline{D}' = \underline{U}^+ \underline{D} \underline{V}$  mátrix elemei fogják megadni. Ha  $\underline{U}$  diagonalizálja a  $\underline{D}\underline{D}^+$  mátrixot, (F42) alapján írhatjuk:

\* Könnyű belátni, hogy  $\mu > \nu$  esetén  $\underline{D}\underline{D}^+$ -nak legalább  $\mu - \nu$  darab zérus sajátértéke van.

$$\underline{D}' = \underline{U}^+ \underline{D} \underline{V} = \underline{\varepsilon} \underline{U}^+ (\underline{D}^*)^{-1} \underline{V} \quad (\text{F43})$$

Kivánjuk meg, hogy  $\underline{D}'$  diagonális mátrix legyen. Ezt a diagonális mátrixot jelöljük  $\underline{\Lambda}$ -val; diagonális elemei a párosított pályák  $\lambda_i = \langle a_i | b_i \rangle$  átfedési integráljai lesznek. Ekkor

$$\underline{\varepsilon} \underline{U}^+ (\underline{D}^*)^{-1} \underline{V} = \underline{\Lambda} \quad (\text{F44})$$

azaz

$$\underline{V} = \underline{D}^+ \underline{U} \underline{\Lambda} \underline{\varepsilon}^{-1} \quad (\text{F45})$$

Mivel  $\underline{V}$ -nek unitérnek kell lennie, (F45)-ből és (F41)-ből kapjuk ( $\underline{\varepsilon}$  valós diagonális mátrix):

$$\underline{1} = \underline{V}^+ \underline{V} = \underline{\varepsilon}^{-1} \underline{\Lambda}^* \underline{U}^+ \underline{D} \underline{D}^+ \underline{U} \underline{\Lambda} \underline{\varepsilon}^{-1} = \underline{\varepsilon}^{-1} \underline{\Lambda}^* \underline{\varepsilon} \underline{\Lambda} \underline{\varepsilon}^{-1} = \underline{\varepsilon}^{-1} \underline{\Lambda}^* \underline{\Lambda} \quad (\text{F46})$$

Innen

$$\underline{\varepsilon} = \underline{\Lambda}^* \underline{\Lambda} \quad (\text{F47})$$

vagyis az  $\underline{\varepsilon}$  mátrix diagonális elemei  $|\lambda_i|^2$ -tel egyenlők. (F47) alapján (F45) átírható mint

$$\underline{V} = \underline{D}^+ \underline{U} (\underline{\Lambda}^*)^{-1} \quad (\text{F48})$$

Ezzel megkaptuk az Amos és Hall-féle algoritmust (l. a II.5. pontot). Könnyű belátni, hogy ha a  $\underline{V}$  mátrixot (F47)-(F48) szerint képezzük, a pályák valóban párosítottak lesznek.

A  $\mu \neq \nu$  esetre való általánosítás nem okoz nehézséget, mivel ebben az esetben az (F41) egyenlet megoldásánál különválasztunk  $\mu = \nu$  darab zérus sajátértékhez tartozó  $|a_i\rangle$  pályát, melyek a fentiek szerint a  $|b_j\rangle$  pályákra ortogonálisak, és ezt követően csak a fennmaradó  $\mu \neq \nu$  méretű problémával foglalkozunk.

Az algoritmus (F48) szerint nem alkalmazható, ha a  $\underline{\Lambda}$  mátrix szinguláris, vagyis ha a  $\lambda_i$ -k között zérussal egyenlők vannak. (Ha minden  $\lambda_i \neq 0$ , akkor a levezetés során fellépő  $\underline{D}$  és  $\underline{\varepsilon}$  mátrixok sem lehetnek szingulárisak.) Nem zérus, de kicsi  $\lambda$  értékek esetén is várható, hogy az eljárás numerikusan instabil lesz.

Ennek a problémának megoldására szolgál és az Amos-Hall-féle eljárásnak csak kisebb kiegészítését igényli az a párosítási módszer, amit a gyakorlati alkalmazás céljára kidolgoztam. Ha nincsenek zérus vagy nagyon kicsi sajátértékek, akkor az Amos és Hall által adott algoritmust változatlan formában alkalmazzuk. Ha ilyen(ek) fellép(nek), akkor is az (F41) szerint meghatározott  $\underline{U}$  mátrixot alkalmazzuk az  $|a_i\rangle$  pályák megkeresésére. A  $|b_j\rangle$  pályák felépítésénél (vagyis a  $\underline{V}$  mátrix megkeresésénél) abból indulunk ki, hogy (F48)-ban a  $(\underline{\Lambda}^*)^{-1}$  mátrix csak a  $\underline{D}^+ \underline{U}$  mátrix oszlopainak 1-re való normálásához szükséges. A  $\underline{V}$  mátrixnak nem zérus vagy nagyon kicsi  $|\lambda|$ -ekhez tartozó oszlopait ezért szinguláris  $\underline{\Lambda}$  mátrix esetén is megkapjuk, ha a  $\underline{D}^+ \underline{U}$  mátrix megfelelő oszlopait normáljuk. Az (F22) egyenletet az

$$|a_i'\rangle = \sum_{k=1}^{\mu} (\underline{u}_i)_k |a_k\rangle \quad ; \quad |b_j'\rangle = \sum_{\ell=1}^{\nu} (\underline{v}_j)_{\ell} |b_{\ell}\rangle \quad (\text{F49})$$

alakban írjuk fel, ahol  $\underline{u}_i$  és  $\underline{v}_j$  az  $\underline{U}$  illetve  $\underline{V}$  mátrix megfelelő oszlopából képzett oszlopvektor. (F49) szerint felépítjük az  $|a_i'\rangle$  pályákat és a  $\underline{V}$  mátrix már megkapott (a nem nagyon kicsi sajátértékekhez tartozó) oszlopainak megfelelő  $|b_j'\rangle$  pályákat. (Az  $\varepsilon_i \approx 0$ -nak megfelelő pályákat egyelőre egyszerűen kihagyjuk.) Ha kihasználjuk, hogy  $\underline{D} \underline{D}^+ \underline{u}_i =$

$$= \underline{\varepsilon}_i \underline{u}_i \quad , \quad \text{valamint} \quad \underline{v}_i = \|\underline{D}^+ \underline{u}_i\|^{-1} \underline{D}^+ \underline{u}_i = (\underline{u}_i^+ \underline{D} \underline{D}^+ \underline{u}_i)^{-1/2} \underline{D}^+ \underline{u}_i = \underline{\varepsilon}_i^{-1/2} \underline{D}^+ \underline{u}_i = |\lambda_i| \underline{D}^+ \underline{u}_i \quad ,$$

könnyű belátni, hogy ezek a  $|b_j\rangle$  pályák a várakozásnak megfelelően ortonormáltak és párosítottak:

$$\begin{aligned}\langle b'_j | b'_i \rangle &= \sum_{k,c} (v_j^+)_k \langle b_k | b_c \rangle (v_i)_c = \underline{v}_j^+ \underline{v}_i = (\varepsilon_j \varepsilon_i)^{-\frac{1}{2}} \underline{u}_j^+ \underline{D}^+ \underline{D} \underline{u}_i = \\ &= (\varepsilon_j \varepsilon_i)^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_i \underline{u}_j^+ \underline{u}_i = \delta_{ji} \quad ; \\ \langle a'_i | b'_j \rangle &= \sum_{k,c} (u_i^+)_k \langle a_k | b_c \rangle (v_j)_c = \underline{u}_i^+ \underline{D} \underline{v}_j = \\ &= \varepsilon_j^{-\frac{1}{2}} \underline{u}_i^+ \underline{D} \underline{D}^+ \underline{u}_j = \varepsilon_j^{\frac{1}{2}} \delta_{ij} \quad .\end{aligned}\tag{F50}$$

( $\underline{u}_i$  és  $\underline{u}_j$  ortonormáltak, mivel az  $\underline{U}$  unitér mátrix oszlopait alkotják.)

A zérus  $\varepsilon_i = |\lambda_i|^2$  sajátértékeknek megfelelő  $\underline{D}^+ \underline{u}_i$  oszlopvektorok azonban csupa nullát tartalmaznak és nem normálhatók:  $\|\underline{D}^+ \underline{u}_i\|^2 = \underline{u}_i^+ \underline{D} \underline{D}^+ \underline{u}_i = \varepsilon_i \underline{u}_i^+ \underline{u}_i = 0$ . (Ha  $|\lambda_i| \neq 0$ , de kicsi, úgy a számítógép véges pontossága miatt az értékes jegyek nagyfokú elvesztése, a pontosság jelentős leromlása következik be.) Ezért a zérus vagy nagyon kicsi  $|\lambda|$ -eknek megfelelő pályák felépítésére más eljárást kell alkalmazni [Sz.NP]:

Felépítjük a párosítás előtti  $|b_j\rangle$  pályák által kifeszített alterbe való projekció mátrixát és a hasonló projekciós mátrixot a nem nagyon kicsi  $|\lambda|$ -ekhez tartozó párosítás utáni  $|b'_j\rangle$  pályákra. (A párosítást általában is célszerű Löwdin-ortogonalizált bázisban végrehajtani.) A két projekciós mátrix különbsége a nagyon kicsi  $|\lambda|$ -ekhez tartozó  $|b'_j\rangle$  pályák alterébe való projekció mátrixát adja. Ennek a mátrixnak - mint minden projekciós mátrixnak - a sajátértékei 1 vagy 0, s az 1-gyel egyenlő sajátértékekhez tartozó sajátvektorok kifeszítik a szóbanforgó alteret. Ha egyetlen nagyon kicsi  $|\lambda|$  van csak, akkor az alter egydimenziós, és az egyetlen 1-gyel egyenlő sajátértékhez tartozó sajátvektor a keresett  $|b'_j\rangle$  pálya. Több kicsi, de nem szigorúan zérus  $|\lambda|$  esetén azonban a sajátérték-egyenlet megoldásával kapott pályák általában nem lesznek szigorúan párosítottak. Ez a párosítástól való eltérés azonban csak a kis  $|\lambda|$ -ekhez tartozó  $|a'_i\rangle$  és  $|b'_j\rangle$  pályák altereit érinti. Ha csak 2-2 pályáról van szó, akkor párosításuk analitikusan kezelhető problémát jelent. (Az ilyen analízis eredményeit alkalmaztam a pályák párosítására a négyelektronos számításokat végző programomban.)

Kettőnél több kicsi  $|\lambda|$ -hez tartozó pályapár esetén a probléma a következő tétel segítségével válik kezelhetővé [Sz.NP]: Az  $\langle a_i | b_j \rangle$  átfedési integrálok abszolút értékének négyzetösszege invariáns a pályák unitér transzformációival szemben<sup>33</sup>. (Az  $|a_i\rangle$  és  $|b_j\rangle$  pályákat különböző unitér transzformációknak vethetjük alá.) Ha két pályapárt - ezeket jelöljük az egyszerűség kedvéért  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle$ -vel - az említett analitikus vizsgálat eredményeit felhasználva alávétjük azoknak a 2x2-es unitér transzformációknak, amelyek őket egymással párosítják, akkor általános esetben megváltozik minden olyan  $\langle a_i | b_j \rangle$  integrál, amelyre  $i \in \{1, 2\}$  vagy/és  $j \in \{1, 2\}$ . A tételből következően invariáns marad a  $\sum_{i,j=1}^2 |\langle a_i | b_j \rangle|^2$  négyzetösszeg. Viszont a tételből következik az is, hogy  $\sum_{i,j=1}^2 |\langle a_i | b_j \rangle|^2$  külön is invariáns, hiszen az unitér transzformációk csak az 1, 2 indexű pályák altereit érintik. A

<sup>33</sup> A tétel bizonyítása triviális algebrai átalakításokat igényel csak, s annak következményeként is belátható, hogy  $\text{Sp}(\underline{D} \underline{D}^+) = \text{Sp}(\underline{D}^+ \underline{D})$  unitér transzformációkra invariáns.

két eredmény összevetése azt mutatja, hogy invariáns kell legyen külön azoknak a transzformáció során megváltozó nemdiagonális  $(i \neq j)$   $\langle a_i | b_j \rangle$ -eknek az összege is, amelyek az első összegben szerepeltek, de a másodikban nem (vagyis amelyekre  $i \in \{1, 2\}$  vagy  $j \in \{1, 2\}$ , de nem mindkettő). Mivel az  $i, 2$  indexű pályák altereire vonatkozó két nemdiagonális  $(i \neq j)$   $\langle a_i | b_j \rangle$  átfedési integrál zérus lett, az összes nemdiagonális  $\langle a_i | b_j \rangle$  integrálok abszolút értékének négyzetösszege a szóbanforgó transzformáció hatására csökkent. (Speciális esetben - ha az érintett pályák már párosítottak voltak - nem nőtt.) Ha tehát ciklikusan végrehajtjuk a pályák páronkénti egymással való párosítását, kapunk egy (a mátrixdiagonalizálás Jacobi-féle algoritmusának megfelelő) iteratív sémát, amellyel a nemdiagonális  $\langle a_i | b_j \rangle$  integrálok abszolút értékének négyzetösszege bármely megadott körlát alá szorítható. Ennek az eredménynek alapján egy általános párosító eljárás is kidolgozható. Ha az Amos és Hall által adott eljárást egészítjük ki, akkor a leírt  $2 \times 2$ -es párosításokat csak az  $\epsilon_i \approx 0$  sajátértékekhez tartozó pályákra kell ciklikusan elvégezni.

### 3. Függelék.

#### Spinprojecionált determinánsok közötti mátrixelemek meghatározása.

Ebben a függelékben röviden vázolom a spinprojecionált determinánsok közötti mátrixelemek meghatározására kidolgozott metodikát [Sz.NP].

A III.3. pontban bemutattam, hogy a  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  és  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  spinprojecionált determinánsok között vett mátrixelemekre az  $\hat{O}^S$  spinprojekciós operátor tulajdonságait felhasználva a következő egyenlőségek kaphatók:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{m=0}^n c_m \langle \Phi | T_m \rangle \quad ; \quad (F51)$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{m=0}^n c_m \langle \Phi | \hat{H} | T_m \rangle \quad . \quad (F52)$$

A  $c_m$  Sanibel-koefficiensek és a  $T_m$  determináns-összegek a  $\Psi$  hullámfüggvény (31) kifejtése következtében lépnek fel. Ennek megfelelően  $T_m$  ( $m \geq 1$ ) mindazon Slater-determinánsok összege, amelyek  $\Phi = T_0$ -ból  $m$  "spincserével", vagyis  $m$  darab  $\alpha$ -spinnek  $\beta$ -ra és ugyanakkor  $m$  darab  $\beta$ -spinnek  $\alpha$ -ra való felcserélésével állíthatók elő.  $\Phi$  illetve a különböző  $T_m$ -ekben szereplő determinánsok általában nem kölcsönösen ortonormált spinpályákból épülnek fel, s így a számításokhoz a Löwdin által adott általános képleteket [31] kell használni.

Löwdin szerint, ha  $U$  és  $V$  két Slater-determináns, melyek az  $u_i$  illetve  $v_j$  spinpályákból épülnek fel, úgy [31]:

$$\langle U | V \rangle = D = \det \{ \langle u_i | v_j \rangle \} \quad ; \quad (F53)$$

$$\langle U | \sum_i \hat{H}^N(i) | V \rangle = \sum_{k, \ell} \langle u_k | \hat{H}^N | v_\ell \rangle' D(k|\ell) \quad ; \quad (F54)$$

$$\langle U | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | V \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k, \ell, m, n} [u_k(1) u_\ell(2) | v_m(1) v_n(2)]' D(k\ell|mn) \quad (F55)$$

Ezekben a képletekben a vesszők azt jelzik, hogy az integrálásba a spinfüggvények szerinti összegezés is beleértendő. D az  $u_i$  és  $v_j$  spinpályák átfedési integráljaiból képzett determináns,  $D(k|\ell)$  és  $D(k\ell|mn)$  pedig ennek első- illetve másodrendű előjeles aldeterminánsai. Ez utóbbiakat úgy kapjuk, hogy D-ben elhagyjuk a k-adik illetve a k-adik és  $\ell$ -edik sort, s az  $\ell$ -edik, illetve az m-edik és n-edik oszlopot, s a megmaradt aldeterminánst  $(-1)^{k+\ell}$ -lel illetve  $(-1)^{k+\ell+m+n}$ -nel szorozzuk meg. Arra az esetre, ha  $k \geq \ell$  vagy/és  $m \geq n$ , a  $D(k\ell|mn)$  aldeterminánst mindkét index-pár antiszimmetrikus függvényeként definiáljuk:

$$D(k\ell|mn) = -D(\ell k|mn) = -D(k\ell|nm) = D(\ell k|nm). \quad (F56)$$

(F54)-ben és (F55)-ben a különböző összegező indexek egymástól függetlenül valamennyi pályán végigfutnak.

Gyakorlati felhasználás céljából célszerű az (F55) kifejezést a következő alakra hozni [Sz.NP]:

$$\langle U | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | V \rangle = \sum_{\substack{k < \ell \\ m < n}} ([u_k u_\ell | v_m v_n]' - [u_k u_\ell | v_n v_m]') D(k\ell|mn). \quad (F57)$$

A spinprojiccionált determinánsok közötti mátrixelemeknek (F51)-(F52) szerint való kiszámításánál az okozza a legnagyobb nehézséget, hogy az önmagukban is elég bonyolult (F53)-(F55), illetve (F57) képleteket igen nagyszámu különböző determináns-párra kell alkalmazni. Ugyanis (F51) és (F52) meghatározásánál mindig felvehetjük, hogy  $U = \Phi'$ , de V-nek végig kell futnia a különböző  $T_m$ -ekben előforduló valamennyi determinánson. Biztosítani kell, hogy minden determináns vizsgálatra kerüljön, s hogy az eredményül adódó összegekben minden ekvivalens tag egyszer és csakis egyszer szerepeljen. Ezért módszerem [Sz.NP] kiindulópontja az egyes  $T_m$ -ekben fellépő determinánsok szigorú rendszerezése illetve az egymástól különböző indexű  $T_m$ -ekben előforduló, de bizonyos értelemben mégis összetartozó determinánsok megfelelő csoportosítása. Ennek alapja az egyelektron-pályáknak ortogonalitási és párosítási tulajdonságaikon alapuló ekvivalencia-csoportokra való bontása. A pályák, s így a különböző  $T_m$ -ekben szereplő determinánsok csoportosítása különböző  $\Phi'$  és  $\Phi$  párok esetén általában más és más lesz s így, bár a metodika azonos, minden spinprojiccionált determinánsok között vett mátrixelem meghatározása egyedi vizsgálatot is igényel.

Az elmondottakat legjobban egy példán lehet szemléltetni. Tegyük fel, hogy  $\Phi'$  és  $\Phi$  abban különböznek, hogy a  $\Phi'$ -ben a c pálya szerepel, a  $\Phi$ -beli  $a_k$  pálya helyett, és legyen ez a c pálya ortogonális minden  $a_i$  és  $b_i$  pályára. Ebben az esetben egy-egy csoportot alkot minden  $a_i$  ( $i \neq k$ ) valamint  $b_i$  ( $i \neq k$ ) pálya, és külön kezelendő az  $a_k$  (illetve c) valamint a  $b_k$  pálya. Ennek megfelelően  $T_1$ -ben a determinánsok a következőképpen csoportosíthatók: a/"spincsere" az  $a_k$  -  $b_k$  pályapár között, vagyis az a determináns, amely  $\Phi$ -től abban különbözik, hogy benne az  $a_k$  és a  $b_k$  spinpályák helyett az  $a_k$  és a  $b_k$  spinpályák szerepelnek; b/"spincsere"  $a_k$  és valamelyik  $b_i$  ( $i \neq k$ ) pálya között; c/"spincsere"  $b_k$  és valamelyik  $a_i$  ( $i \neq k$ ) között; d/"spincsere" valamely azonos indexű  $a_i$  -  $b_i$  ( $i \neq k$ ) pályapár között; e/"spincsere" különböző indexű  $a_i$  és  $b_j$  ( $i \neq j$ ;  $i, j \neq k$ ) pályák között. Ha viszont feltesszük, hogy a c pálya például nem ortogonális valamelyik  $b_q$  pályára, de változatlanul ortogonális minden más  $a_i$ ,  $b_i$  pályára, úgy az  $a_q$  és  $b_q$  pályákat is külön kell kezelni, s így  $T_1$ -ben külön csoportokat kell képezni azokból a determinánsokból is, amelyekben a "spincsere" érinti az  $a_q$  vagy  $b_q$  pályát illetve mindkettőt. (Ebben az esetben természetesen a fenti b/ - e/ csoportoknál be kell vezetni az  $i \neq q$  illetve  $i, j \neq q$  megszorítást is.)

Hasonló elveket kell alkalmazni  $T_2$ -ben,  $T_3$ -ban stb. fellépő determinánsok csoportosítására is. Ezeknél az esetek száma általában még



sokkal több lesz, mint  $T_1$  esetében. Másrészt viszont a fenti esetben például a  $T_1$ -ben szereplő a/ determinánshoz ("spincseré" az  $a_k$  és  $b_k$  pályák között) bizonyos értelemben "hozzárendelhető" az a  $T_2$ -ben fellépő determináns-csoport, amelyben a "spincserék" az  $a_i, b_i, a_i, b_i$  ( $i \neq k$ ) pályákat érintik, s hasonló jellegű csoportok találhatók a magasabb indexű  $T_m$ -ek esetén is.

A rendszerezés eredményeként az egyes csoportokba csak valamilyen futó indexben vagy indexekben különböző, de különben teljesen ekvivalens determinánsok kerülnek. Ezért elég az (F53), (F54), (F57) képleteket minden csoportnak csak egy-egy, mintegy reprezentatív determinánsára alkalmazni, majd a kapott eredményeket a megfelelő futó index(ek) szerint összegezni kell. A magasabb indexű  $T_m$ -ek általános kezelését az teszi lehetővé, hogy bizonyos, esetenként változó de nem túl magas ( $\leq 4$ )  $m$  értéktől kezdve a párosítási tétel következtében csak egyes, jól meghatározott csoportoknál nem tűnik el a  $D$  determináns illetve valamennyi  $D(k|l)$  és  $D(k|lm)$  alldetermináns. Ezek azok a csoportok, amelyek egy alacsonyabb indexű  $T_m$ -ben is előforduló valamelyik csoporthoz úgy "rendelhetők hozzá", hogy az ott már szereplő spincserékhez csak egy vagy több azonos indexű  $a_p - b_p$  pályapár közötti "spincserét" tesszük hozzá. Ezeknél a csoportoknál a megfelelő  $m \leq 4$  értéktől kezdve már nem lépnek fel teljesen új típusú tagok, hanem - mint azt az alábbi példák esetében is látni fogjuk - az (F53), (F54), (F57) képletek alkalmazása olyan eredményeket ad, amelyek a megfelelő alacsonyabb indexű  $T_m$ -re kapott kifejezésekből viszonylag egyszerű módon származtathatók.

Amikor az (F54) illetve (F57) képleteket alkalmazzuk valamelyik  $T_m$  egy meghatározott determinánsára, akkor meg kell keresni mindazokat a  $k, l$  indexpárokat illetve  $k, l, n, n$  index-négyeseket, amelyek esetén a  $D(k|l)$  illetve  $D(k|lm)$  alldeterminánsok nem tűnnek el, s a spinpályákra vonatkozó integrálok sem adnak zérust a különböző spinfüggvények ortogonalitása miatt. Az így fellépő tagokat ismét csoportosítani kell a pályák ekvivalencia-csoportjai szerint. A pályák csoportosításánál itt már figyelembe kell venni azonban az eredeti ekvivalencia-csoportokon kívül a "spincseréket" is, amelyek szintén "kitüntetik" a többihez képest az érintett pályákat és ezek "párjait".

A levezetéseknek talán legmunkaigényesebb része a rendkívül nagyszámú determináns illetve alldetermináns kifejtése. Ezek szerencsére a disszertációban vizsgált problémák esetén mindig olyan felépítésűek, hogy lehet találni legalább egy olyan sort vagy oszlopot, amelyben csak egy nem zérus elem áll. Végrehajtva a determináns (alldetermináns) kifejtését e sor vagy oszlop szerint, a megmaradó alldeterminánsban ismét képződik egy ilyen sor vagy oszlop. Ezért a determinánsok kifejtését a megfelelő sorok vagy oszlopok szerint mindaddig lehet folytatni, amíg egy diagonális vagy blokk-diagonális determinánshoz nem jutunk, amelynek értékét már közvetlenül fel lehet írni<sup>2</sup>. Az előjelek meghatározásához a bonyolultabb esetekben célszerű a  $D$  determináns  $D(k_1 k_2 \dots k_n | l_1 l_2 \dots l_n)$   $n$ -edrendű alldeterminánsait alkalmazni, amelyek a  $D(k|lm)$  másodrendű alldeterminánshoz hasonlóan indexeknek antiszimmetrikus függvényei.

<sup>2</sup> Ez tette lehetővé, hogy viszonylag egyszerűen be lehetett programozni a determinánsok kifejtését, és így lehetőség nyílt a levezetések megkönnyítését illetve ellenőrzését szolgáló számítógép-program elkészítésére. Ebben beprogramoztam a pályáknak az adott spincserék figyelembevételével történő újracsoportosítását, a  $D$  determináns módosítását, a nem zérus és nem ekvivalens alldeterminánsok kikeresését, kiszámítását s a hozzájuk tartozó integrálokkal együtt való rendszerezését. A program ezenkívül több kiegészítő információt is szolgáltat a végső összegezés végrehajtásához.



$V$

$a_i\alpha \quad b_i\beta \quad a_j\alpha \quad b_j\beta \quad a_k\alpha \quad b_k\beta \quad a_l\alpha \quad b_l\beta \quad a_m\alpha \quad b_m\beta \quad \dots$

$a_i\alpha$	1	$\lambda_i$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\dots$
$b_i\beta$	$\lambda_i$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\dots$
$a_j\alpha$	0	0	1	$\lambda_j$	0	0	0	0	0	0	$\dots$
$b_j\beta$	0	0	$\lambda_j$	1	0	0	0	0	0	0	$\dots$
$a_k\alpha$	0	0	0	0	1	$\lambda_k$	0	0	0	0	$\dots$
$b_k\beta$	0	0	0	0	$\lambda_k$	1	0	0	0	0	$\dots$
$a_l\alpha$	0	0	0	0	0	0	1	$\lambda_l$	0	0	$\dots$
$b_l\beta$	0	0	0	0	0	0	$\lambda_l$	1	0	0	$\dots$
$a_m\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$\lambda_m$	$\dots$
$b_m\beta$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\lambda_m$	1	$\dots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

$U$

F1. Ábra.

U

V

	$a_i\alpha$	$b_i\beta$	$a_j\alpha$	$b_j\beta$	$a_k\alpha$	$b_k\beta$	$a_l\alpha$	$b_l\beta$	$a_m\alpha$	$b_m\beta$	...
$a_i\alpha$	1	$\lambda_i$	0	0	0	0	0	0	0	0	...
$b_i\beta$	$\lambda_i^*$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	...
$a_j\alpha$	0	0	1	$\lambda_j$	0	0	0	0	0	0	...
$b_j\beta$	0	0	$\lambda_j^*$	1	0	0	0	0	0	0	...
$a_k\alpha$	0	0	0	0	1	$\lambda_k$	0	0	0	0	...
$b_k\beta$	0	0	0	0	$\lambda_k^*$	1	0	0	0	0	...
$a_l\alpha$	0	0	0	0	0	0	1	$\lambda_l$	0	0	...
$b_l\beta$	0	0	0	0	0	0	$\lambda_l^*$	1	0	0	...
$a_m\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$\lambda_m$	...
$b_m\beta$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\lambda_m^*$	1	...
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...

F2. Ábra.

A fenti elvek alkalmazását két nagyon egyszerű példán szeretném bemutatni. Az egyik a spinprojiccionált Slater-determináns normálási integráljának, a másik az (53)-(55) egyenletekben szereplő egyelektronos tagoknak levezetése. Az ezeknél bonyolultabb esetek részletes tárgyalása már túl nagy terjedelmet igényelne anélkül, hogy alapvetően új szempontokat vetne fel.

#### A $\langle \Psi | \Psi \rangle$ normálási integrál.

Ebben az esetben  $\Phi' = \Phi$ . Tegyük fel, hogy a pályák ortonormáltak és párosítottak, vagyis eleget tesznek a (32) feltételeknek. Az (F51) képlet szerint meg kell határozni  $\Phi$  illetve a  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  (31) kifejtésekor fellépő (a különböző  $T_m$ -ekben szereplő) Slater-determinánsok közötti átfedési integrálokat. Ehhez minden esetben ki kell számítani az (F53) képletben definiált D determinánst, s a kapott eredményeket a megfelelő  $c_m$ -ekkel megszorozva összegezni kell.

A pályák ortogonalitási és párosítási tulajdonságait az F1. Ábra szemlélteti, amely egyúttal a különböző D determinánsok strukturájának bemutatására is szolgál. Az ábrán a sorokat az U, az oszlopokat a V determinánst felépítő pályákhoz rendeljük, s a sorok és oszlopok kereszteződésénél a megfelelő spinpályák átfedési integráljai találhatók. Amennyiben az adott  $v_j$  pályát a "spincseré" nem érinti, akkor a hozzá tartozó oszlopban a diagonális elem 1, az összes nemdiagonális elem (a vonalkázással jelölt helyen lévő is) zérus. Ha viszont a "spincseré" érinti az adott spinpályát, vagyis a spinfüggvényt a feltüntetett  $\alpha$ -ról  $\beta$ -ra (illetve  $\beta$ -ról  $\alpha$ -ra) változtatjuk, akkor a spinfüggvények ortogonalitása miatt az adott oszlopban a diagonális elem 0 lesz, viszont a vonalkázással jelölt diagonális melletti elem a jelzett  $\lambda$  vagy  $\lambda^*$  értéket veszi fel.

Vegyük sorra a különböző  $T_m$ -ek hozzájárulását a  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  normálási integrálhoz.

$\langle \Phi | T_0 \rangle = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ . A  $D=1$  egyenlőség szemmel látható. (A Slater-Condon szabályok is érvényesek.)  $T_0$  tehát  $c_0 \cdot 1 = c_0$ -al fog hozzájárulni a keresett normálási integrálhoz.

A vizsgált esetben minden  $a_j$  illetve minden  $b_j$  pálya ekvivalens. Ennek megfelelően a  $T_1$ -ben szereplő determinánsok két csoportra bonthatók: a/"spincseré" azonos indexű  $a_j$ - $b_j$  pályapárok között ( $j=1,2,\dots,n$ ) illetve b/"spincseré" különböző indexű  $a_j$  és  $b_l$  ( $j \neq l$ ;  $j,l=1,2,\dots,n$ ) pályák között.

Az a/ esetben az  $a_j$ -nek és  $b_j$ -nek megfelelő két oszlop tartalmaz zérustól különböző ( $\lambda_j^*$ -gal illetve  $\lambda_j$ -vel egyenlő) nemdiagonális elemeket, s ezekben az oszlopokban a diagonális elem 0. Ha ezt a két oszlopot felcseréljük egymással, a determináns értéke egy  $-1$  tényezővel szorozódik meg, s egy diagonális determinánshoz jutunk, melynek értéke  $\lambda_j^* \lambda_j = |\lambda_j|^2$ . Így az ebben a csoportban szereplő minden egyes determináns  $-|\lambda_j|^2$ -tel egyenlő D-t ad. Ezt az eredményt meg kell szorozni  $c_1$ -gyel és összegezni kell j szerint, s így kapjuk, hogy a  $T_1$ -ben szereplő a/ csoport  $-c_1 \sum_{j=1}^n |\lambda_j|^2$ -tel járul hozzá a keresett normálási integrálhoz.

A b/ esetben egy-egy dupa 0 sort kapunk  $a_j\alpha$ -nál és  $b_l\beta$ -nál. A "spincserék" miatt ugyanis a diagonális elemek 0-ra változtak, s a vonakozással jelölt helyeken is 0 van, mivel a  $b_j\beta$  és  $a_l\alpha$  oszlopokat a "spincseré" nem érinti. Ennek megfelelően  $D=0$ , s ez a csoport nem járul hozzá a keresett normálási integrálhoz.

Az utóbbi eredményt általánosítva könnyű belátni, hogy bármelyik  $T_m$ -ben szereplő determináns esetén, ha akár csak egy olyan  $a_k$  pálya van, amelyet úgy érint a "spincseré", hogy nem érinti ugyanakkor a megfelelő  $b_k$  pályát is, akkor a megfelelő sor csupa zérust fog tartalmazni, és ezért  $D=0$ . Ennek megfelelően a továbbiakban elég azokat a determinánsokat vizsgálni, ahol a "spincserék" csakis azonos indexű pályapárookra vonatkoznak.

$T_2$  esetén a megfelelő csoport az, ahol a "spincsere" az  $a_j, b_j, a_\ell, b_\ell$  pályákat érinti. (Ki kell kötni, hogy  $j < \ell$  legyen, hogy minden indexpáron csak egyszer menjünk végig.) A megfelelő két-két oszlop felcserélésével - ez a determináns  $(-1)^2 = 1$ -gyel szorozza meg - a determináns diagonálisá válik, s értéke  $\lambda_j^2 \lambda_\ell^2 = |\lambda_j|^2 |\lambda_\ell|^2$ . Ennek megfelelően a  $T_2$  determináns-

összeg  $c_2 \sum_{j < \ell} |\lambda_j|^2 |\lambda_\ell|^2$ -tel járul hozzá a keresett normálási integrálhoz.

Utolsó eredményeinket könnyen általánosíthatjuk a magasabb indexű  $T_m$ -ek esetére: minden további "spincsere" egy új  $|\lambda_q|^2$  szorzótényezőt és egy új  $q$  összegezési indexet eredményez. (Az összegezéseket úgy kell felírni, hogy  $T_m$  esetében minden index  $m$ -es egyszer és csakis egyszer szerepeljen.) Így kapjuk, hogy  $T_m$   $(-1)^m c_m \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_m} |\lambda_{i_1}|^2 |\lambda_{i_2}|^2 \dots |\lambda_{i_m}|^2$ -tel

fog hozzájárulni a keresett normálási integrálhoz. Ennek megfelelően írhatjuk (v.ö. az (58) definícióval):

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_m c_m \langle \Phi | T_m \rangle = \quad (F58)$$

$$= c_0 - c_1 \sum_{j=1}^n |\lambda_j|^2 + \sum_{m=2}^n (-1)^m c_m \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_m} |\lambda_{i_1}|^2 |\lambda_{i_2}|^2 \dots |\lambda_{i_m}|^2 = A_0^0.$$

Az EHF egyenletek általános alakjában szereplő egyelektronos tagok.

Ebben az esetben (l. a III.3. pontot)  $\bar{\Phi}' = \bar{\Phi}_1$  és  $\bar{\Phi}$  abban különbözik, hogy a  $\bar{\Phi}$ -ben szereplő  $a_k$  pálya helyén  $\bar{\Phi}_1$ -ben a minden  $a_i$  és  $b_i$  pályára ortogonális  $c$  pálya szerepel. A  $\langle \Psi_1 | \sum_i \hat{H}^N(i) | \Psi \rangle$  mátrixelemet keressük, így az (F54) képletet kell alkalmazni a  $\Psi = \hat{O}^3 \bar{\Phi}$  kifejtésekor fellépő valamennyi determinánssra, s -(F52)-nek megfelelően - a kapott eredményeket a megfelelő  $c_m$ -ekkel megszorozva összegezni kell.

A pályák ortogonalitási és párosítási viszonyait s a  $D$  determinánsok strukturáját az F2.Ábra szemlélteti. Itt az előbbi példa esetéhez teljesen hasonló megfontolások érvényesek a diagonális illetve a vonalkázással jelölt diagonális melletti elemekre. A két táblázat felépítése között az az egyetlen különbség, hogy most a  $c\alpha$  spinpályának megfelelő sorban mindig csupa zérus szerepel.

$T_0 \equiv \bar{\Phi}$  esetén a két determináns egy spinpályában különbözik s kölcsönösen ortonormált pályákból épül fel. Így a Slater-Condon szabályokat alkalmazva kapjuk

$$\langle \bar{\Phi}_1 | \sum_i \hat{H}^N(i) | T_0 \rangle = \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle. \quad (F59)$$

Ez az eredmény az F2.Ábrából is azonnal látható. Ugyanis  $D$  tartalmaz egy csupa 0-ból álló sort ( $c\alpha$ -nál) és egy csupa 0-ból álló oszlopot ( $a_k\alpha$ -nál). Így az (F54) képletben csak az az egyetlen  $D(k|\ell)$  al-determináns nem tűnik el, amely  $u_k = c\alpha$ ,  $v_\ell = a_k\alpha$ -nak felel meg. Ez az al-determináns 1-gyel egyenlő, így a  $T_0 = \bar{\Phi}$  determináns  $c_0 \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle$ -val járul hozzá a keresett mátrixelemhez.

Az F2.Ábra vizsgálatából kitűnik, hogy bármely  $T_m$  esetén ( $m \geq 1$ ), ha a "spincsere" érinti valamelyik  $a_j$  ( $j \neq k$ ) pályát, de nem érinti a megfelelő  $b_j$  pályát, akkor  $a_j\alpha$ -nál a  $D$  determinánsban egy csupa 0 sor keletkezik. Ugyanez érvényes a  $b_j$  ( $j \neq k$ ) pálya esetére is olyankor, ha a "spincsere" nem érinti ugyanakkor az  $a_j$  pályát is. Mivel a  $c\alpha$ -nál levő sor szintén csupa zérust tartalmaz, ezekben az esetekben nem lesz olyan  $D(k|\ell)$  al-determináns, amelyik nem lenne zérus. Hasonlóan, ha a "spincsere" érinti a  $b_k$  pályát, de nem érinti az  $a_k$  pályát, a determinánsban két csupa

0-ból álló oszlop jelenik meg, s így ismét eltűnik valamennyi  $D(k|\ell)$  al-determináns.

A  $T_1$ -ben szereplő determinánsok az ennek a függeléknek elején már leírt  $a/$  -  $e/$  csoportokra bonthatók. Az elmondottaknak megfelelően a keresett mátrixelemhez csak az  $a/$  és  $d/$  csoportok adnak nem zérus hozzájárulást.

Az  $a/$  esetben  $\alpha\alpha$ -nál csupa 0 sor,  $b_k\alpha$ -nál csupa 0 oszlop van, így csak az ezeknek a pályáknak megfelelő  $D(k|\ell)$  nem tűnik el. A szóbanforgó sor és oszlop kihúzása után megmaradó minor értéke  $\lambda_k^\pm$ , a  $D(k|\ell)$  előjeles al-determináns  $-\lambda_k^\pm$ . Így az  $a/$  eset a keresett mátrixelemhez  $-c_1 \lambda_k^\pm \langle a_k | \hat{H}^N | b_k \rangle$ -val járul hozzá.

A  $d/$  csoport a  $T_0 = \bar{\Phi}$  esethez "rendelhető hozzá". Megint csak az  $u_k = \alpha\alpha$ ,  $v_k = a_k\alpha$  esetre kapunk nem zérus al-determinánsot. A megfelelő oszlopok felcserélésével könnyen megkapjuk, hogy ebben az esetben  $D(k|\ell) = -|\lambda_i|^2$ . Mivel  $a_i$  és  $b_i$  bármely azonos indexű pályapár lehet ( $i \neq k$ ), az eredményt  $i$  szerint összegezni kell. Így a  $d/$  eset  $-c_1 \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle \sum_{i=1}^n |\lambda_i|^2$ -tel járul hozzá a keresett mátrixelemhez.

A kapott eredmények könnyen általánosíthatók a magasabb indexű  $T_m$ -ek esetére: mindig csak azok a determinánsok adnak nem zérus hozzájárulást a keresett mátrixelemhez, amelyeknél a "spincsere"  $m$  azonos indexű  $(i_1, i_2, \dots, i_m)$  pályapárt érint. Ezek a  $T_1$  esetén már vizsgált  $a/$  vagy  $d/$  esetekhez (az utóbbi maga is  $T_0$ -hoz) "rendelhető hozzá", aszerint, hogy  $k \in \{i_q\}$ , vagy sem.

Ha  $k \in \{i_q\}$ , minden újabb "spincsere" az előző példában is diszkrét módon egy újabb  $-\lambda_{i_q}^2$  szorzót és egy újabb  $i_q \neq k$  összegező indexet eredményez. Ennek megfelelően a  $T_1$ -beli  $d/$  esethez és ezáltal  $T_0 = \bar{\Phi}$ -hez rendelhető csoport determinánsai valamely  $T_m$  esetén a keresett mátrixelemhez

$$(-1)^m c_m \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle \sum_{\substack{i_1 < i_2 < \dots < i_m \\ (i_q \neq k)}} |\lambda_{i_1}|^2 |\lambda_{i_2}|^2 \dots |\lambda_{i_m}|^2 \quad (F60)$$

-tel járulnak hozzá. Ezeket összegezve  $m$  szerint és figyelembe véve, hogy  $k \in \{i_q\}$  csak  $m \leq n-1$  esetén lehetséges, kapjuk [v.ö. (58)]:

$$\begin{aligned} \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle & \left( c_0 - c_1 \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n |\lambda_j|^2 + \sum_{m=2}^{n-1} (-1)^m c_m \sum_{\substack{i_1 < i_2 < \dots < i_m \\ (i_q \neq k)}} |\lambda_{i_1}|^2 |\lambda_{i_2}|^2 \dots |\lambda_{i_m}|^2 \right) = \\ & = A_0^1(k) \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle \quad (F61) \end{aligned}$$

Teljesen hasonló módon kezelendők azok a tagok is, amelyek a magasabb indexű  $T_m$ -ekben szerepelnek s a  $T_1$ -beli  $a/$  esethez rendelhető hozzá. (Ezeknél a "spincsere" érinti az  $a_k - b_k$  pályákat, így  $m \leq n$ .)  $T_2$  esetén pl. ilyenek azok a determinánsok, amelyeknél a "spincsere" az  $a_k, b_k, a_i, b_i$  ( $i \neq k$ ) pályákat érinti. Könnyen belátható, hogy az ezekre kapható eredmény hasonló kapcsolatban lesz a  $T_1$   $a/$  esetében kapotthoz, mint amilyen kapcsolatban vannak egymással a  $T_1$   $d/$  esetében illetve a  $T_0 = \bar{\Phi}$  esetben kapott

■ Ez az eredmény csak az adott esetre, s nem a disszertációban bemutatott valamennyi kifejezés levezetésére vonatkozik. Általánosan igaz azonban az, hogy ha a "spincsere" néhánynál több nem azonos indexű pályát érint, valamennyi első és másodrendű al-determináns eltűnik. Ennek következménye az a fent már említett tény, hogy bizonyos  $m \leq 4$  értéktől kezdve csak azokat a determinánsokat kell vizsgálni, amelyeknél az újabb "spincserék" már csak azonos indexű pályapárookra vonatkoznak.

eredmények. A magasabb indexű  $T_m$ -ekre való általánosítás is ugyanolyan módon hajtható végre. Ennek megfelelően az  $m$  szerinti összegezés után a  $T_1$  a/ esetéhez rendelhető determinánsok hozzájárulása a keresett mátrixelemhez

$$\lambda_k^{\pm} \langle c | \hat{H}^N | b_k \rangle \left( -c_1 + c_2 \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n |\lambda_j|^2 + \sum_{m=3}^n (-1)^m c_m \sum_{\substack{i_1, i_2, \dots, i_m \\ (i_q \neq k)}} |\lambda_{i_1}|^2 |\lambda_{i_2}|^2 \dots |\lambda_{i_m}|^2 \right) = \\ = A_1^1(k) \lambda_k^{\pm} \langle c | \hat{H}^N | b_k \rangle. \quad (F62)$$

A fenti eredmények alapján tehát írhatjuk:

$$\langle \Psi_1 | \sum_i \hat{H}^N(i) | \Psi \rangle = A_0^1(k) \langle c | \hat{H}^N | a_k \rangle + \lambda_k^{\pm} A_1^1(k) \langle c | \hat{H}^N | b_k \rangle = \\ = \int c^{\pm} \left[ A_0^1(k) \hat{H}^N a_k + \lambda_k^{\pm} A_1^1(k) \hat{H}^N b_k \right] dv. \quad (F63)$$

Ezzel megkaptuk az (53)-(55) egyenletekben szereplő egyelektronos tagokat. A kételektronos tagok levezetése hasonló elvek alapján történik, de jóval munkaigényesebb.

A most bemutatott példa azért volt nagyon egyszerű, mert minden  $D$  determinánsnak csak egy nem zérus elsőrendű aldeterminánsa volt. Ha ugyanennél az esetnél áttérünk a Hamilton-operátor kételektronos tagjainak vizsgálatára, a szükséges másodrendű aldeterminánsokra ez már nem lesz érvényes, de továbbra is nagyon megkönnyíti a munkát az, hogy mindig van egy-egy csupa zérust tartalmazó sor és oszlop. Meg kell jegyezni, hogy a  $D$  determinánsok csak egyes esetekben rendelkeznek ezzel a tulajdonsággal. (A disszertációban vizsgált általánosabb esetekben gyengébb megszorításokat alkalmazunk a pályák közötti ortogonalitásra.) Ezért általában a levezetés során külön lépést jelent a különböző típusú nem zérus aldeterminánsok kikeresése és rendszerezése is. Egy ilyen általánosabb példa részletes tárgyalása azonban már túl nagy terjedelmet igényelne, s ugyanakkor már főként csak részletkérdésekben tartalmazna új információt.

#### 4. Függelék.

##### A Brillouin-tétel és az UHF egyenletek.

Az UHF egyenleteknek a Brillouin-tétel segítségével történő levezetése [Sz.1] bizonyos mértékig prototípusa volt a disszertációban leírt levezetéseknek, s az EHF problémánál sokkal egyszerűbb UHF eset több, az EHF módszerénél is felmerülő kérdés előzetes vizsgálatát tette lehetővé [Sz.2,3]. Ezért érdemesnek látszik ebben a függelékben nagyon röviden bemutatni néhány az UHF módszerrel kapcsolatos eredményemet.

##### A Brillouin-tétel.

Először bizonyítom a Brillouin-tételt arra a (27) alakú egydetermináns  $\Phi_0$  hullámfüggvényre, amelyhez az energia abszolút minimuma tartozik, majd röviden érintem a stacionárius energiájú determináns esetét is.

Legyen  $\Phi_0$  az az egydetermináns hullámfüggvény, amelyhez az energia abszolút minimuma tartozik. Bár a tétel bizonyításához nem elengedhetetlen, az általánosság megsértése nélkül feltehetjük, hogy a pályák ortonormáltak, s így a  $\Phi_0$  hullámfüggvény 1-re normált. Legyen továbbá  $\Phi_1$  bármely olyan determináns, amely  $\Phi_0$ -ból valamely  $d_i$  ( $d=a$  vagy  $b$ ) pályának egy tetszőszerinti 1-re normált s minden betöltött  $d_j$  pályára ortogonális  $c$  pályára való felcserélésével állítható elő. Ha bevezetjük a  $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$  jelölést, a Brillouin-tétel írható mint

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = H_{10} = H_{01}^{\pm} = 0. \quad (F64)$$

Tehát a tétel bizonyításához a  $H_{01} = 0$  összefüggést kell bizonyítanunk.

Ezt indirekt uton hajtjuk végre.

Tegyük fel, hogy a tétel nem igaz, vagyis  $\Phi_0$ -hoz az energia abszolút minimuma tartozik, de  $H_{01} \neq 0$ . Képezzük  $\Phi_0$  és  $\Phi_1$  következő lineáris kombinációját:

$$\bar{\Phi} = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1. \quad (F65)$$

Mivel  $\Phi_0$  és  $\Phi_1$  olyan determinánsok, amelyek csak egy oszlopban különböznek, a  $\bar{\Phi}$  hullámfüggvény is felírható egyetlen determinánsként. A pályák ortonormált voltából és a  $\langle c | d_j \rangle = 0$  megszorításból következik, hogy  $\langle \bar{\Phi}_i | \bar{\Phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . Határozzuk meg (F65)-ben a koefficienseket úgy, hogy  $\bar{\Phi}$ -hez minimális energia tartozzék. A szekuláris egyenlet legkisebb gyöke

$$E_2 = H_{00} + \frac{1}{2} (H_{00} - H_{11}) \left[ \sqrt{1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{00} - H_{11})^2}} - 1 \right]. \quad (F66)$$

lesz. Feltételezésünk szerint  $\Phi_0$ -hoz az energia abszolút minimuma tartozik, tehát  $H_{00} - H_{11} < 0$ . Ha  $H_{01} \neq 0$ , (F66)-ból következik, hogy  $E < H_{00}$ . Mivel  $\bar{\Phi}$  szintén egy Slater-determináns, s a hozzá tartozó  $E$  energia kisebb, mint a  $\Phi_0$ -hoz tartozó  $E$  energiaérték, ellentmondásra jutottunk azzal a kiindulási feltételezéssel, hogy  $\Phi_0$ -hoz az energia abszolút minimuma tartozik. Ezzel a tétellel ( $H_{01} = 0$ ) bizonyítva van; ebben az esetben ugyanis az egyenlet legkisebb gyöke  $E = H_{00}$ .

Ha azt kívánjuk meg, hogy az energia stacionárius legyen ( $\delta E = 0$ ), akkor pl. a teljesen általános (44) összefüggésből indulhatunk ki. Ez az adott esetben írható mint

$$\langle \delta \bar{\Phi} | \hat{H} - E | \bar{\Phi} \rangle = 0. \quad (F67)$$

Az egydetermináns hullámfüggvény legáltalánosabb elsőrendű variációja a III.2. pontban leírt esethez hasonlóan a

$$\delta \bar{\Phi} = \eta \sum_i \Phi_i (d_i \rightarrow c_i) \quad (F68)$$

alakban írható fel, ahol  $d = a$  vagy  $b$ ;  $\eta \rightarrow 0$  variációs paraméter, s a  $c_i$ -k tetszőszerinti térbeli egyelektron-pályák. A III.4. pontban leírt megfontolások miatt azonban az általánosság megsértése nélkül elegendő olyan  $c_i$  pályák vizsgálatára szorítkozni, amelyek az azonos spinnel betöltött  $d_i$  pályákra ortogonálisak. (Ha  $c_i$  tartalmazna a betöltött pályák alterébe eső komponenst, ehhez a komponenshez a determinánsok tulajdonságai miatt ugyanis mindig  $\delta E = 0$  tartoznék.) A betöltött pályákra ortogonális  $c_i$ -k esetén  $\langle \delta \bar{\Phi} | \hat{H} \rangle = 0$ , és (F67)-ből kapjuk

$$\langle \delta \bar{\Phi} | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle = 0. \quad (F69)$$

Mivel (F68)-ban a  $c_i$  pályák egymástól függetlenek, (F69) általános esetben csak akkor teljesülhet, ha minden  $\Phi_i$ -re külön teljesül a

$$\langle \Phi_i (d_i \rightarrow c_i) | \hat{H} | \bar{\Phi} \rangle = 0 \quad (F70)$$

Brillouin-tétel.

Az UHF egyenletek.

Az UHF egyenleteket (F70)-ből a következő módon kaphatjuk meg: Legyen  $d_i$   $\alpha$ -spinű ( $d_i = a_i$ ), és fejtsük ki (F70)-et a Slater-Condon szabályok szerint: az egy- és kételektronos tagokat tartalmazó (29) Hamilton operátor mátrixelemét kell meghatározni két ortonormált pályákból felépített determináns esetére, melyek egymástól egy pályában különböznek. Kapjuk

$$\langle c | \hat{H}^N | a_i \rangle + \sum_{j \neq i} \left( [c a_j | a_i a_j] - [c a_j | a_j a_i] \right) + \sum_j [c b_j | a_i b_j] = 0. \quad (F71)$$

A Coulomb- és kicserélődési operátorok szokásos definíciója alapján (F71)-et írhatjuk mint

$$\int c^* \left\{ \left[ \hat{H}^N + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_j^a - \hat{K}_j^a) + \sum_j \hat{J}_j^b \right] a_i \right\} d_v = 0 \quad (F72)$$

Mivel  $c$  egy tetszőszerinti, de az összes betöltött  $a_j$  pályára ortogonális pálya, a kapcsos zárójelben szereplő függvénynek (jelöljük  $\hat{F}_i^a a_i$ -vel) csak az  $a_j$  pályák alterébe eső komponensei lehetnek:

$$\hat{F}_i^a a_i = \left[ \hat{H}^N + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_j^a - \hat{K}_j^a) + \sum_j \hat{J}_j^b \right] a_i = \sum_j \varepsilon_{ij}^a a_j \quad (F73)$$

A  $b_i$  pályára vonatkozó egyenletet úgy kapjuk meg, ha mindenütt felcseréljük egymással  $a$ -t és  $b$ -t.

A szokásos módon az (F73) egyenlethez hozzáadjuk a  $(\hat{J}_i^a - \hat{K}_i^a) a_i = 0$  "öntaszítási tagot"; hogy a Fock-operátor "i-függésétől" megszabaduljunk, s alávethetjük a pályákat az  $\underline{\varepsilon}^a$  illetve  $\underline{\varepsilon}^b$  mátrixokat diagonalizáló unitér transzformációknak. Így módon az UHF egyenletek kanonikus alakjához jutunk:

$$\hat{F}_i^a a_i = \left[ \hat{H}^N + \sum_j (\hat{J}_j^a + \hat{J}_j^b - \hat{K}_j^a) \right] a_i = \varepsilon_{ii}^a a_i \quad (F74)$$

#### A pályánkénti optimalizáció algoritmus.

Az UHF egyenletek kanonikus alakjára épül a megoldás szokásos iteratív módszere, amely többnyire - de nem mindig - konvergál s így lehetővé teszi az SCF megoldások megkeresését.

Az (F73) egyenlet azonban lehetővé teszi egy olyan algoritmus alkalmazását is, amely szűkegszerűen konvergens, s így olyankor is elvezet a keresett megoldáshoz, amikor a szokásos eljárás konvergenciánéheztségekbe ütközik. Ez a lehetőség azon alapul, hogy az (F73) egyenlet levezetésénél csak azt kívántuk meg, hogy az energia legyen stacionárius az  $a_k$  pálya variációival szemben, s nem használtuk ki azt, hogy a többi pálya a konvergált SCF megoldásnak felel meg<sup>≡</sup>. (Az (F68)-ban szereplő összegből egyszerűen csak egy tagot vizsgáltunk.) Ezért, ha felvesszünk valamilyen kiindulási pályákat, s megoldjuk az (F73) egyenletet egy adott  $a_k$  pályára, akkor megkereshetjük azt az új  $a_k$  pályát, amelyhez az összenergia minimuma tartozik arra az esetre, amikor a többi pályát fixálnak tekintjük, függetlenül attól, hogy ezek a rögzített pályák a konvergált megoldásnak felelnek-e meg, vagy sem. A gyakorlati alkalmazáshoz célszerű az (F73) egyenletet - figyelembevéve, hogy az  $\underline{\varepsilon}^a$  mátrix elemei meghatározatlan mennyiségeknek tekinthetők - az

$$\left( 1 - \sum_{k \neq i} \hat{P}_k^a \right) \hat{F}_i^a \left( 1 - \sum_{k \neq i} \hat{P}_k^a \right) a_i = \varepsilon_{ii}^a a_i$$

hermitikus sajátérték-egyenlet alakjára transzformálni [Sz.2]. Be lehet látni [Sz.2], hogy az összenergia minimuma a legalacsonyabb sajátértékhez fog tartozni. Nyilvánvaló, hogy ha az eredeti  $a_k$  pályát az ily módon megkeresett új  $a_k$  pályára felcseréljük, akkor az összenergia csökkenni fog (határesetben nem nő). Ha tehát egyenként végigmegyünk minden pályán, és ezt a pályát úgy optimalizáljuk, hogy az összenegriára mindig a lehető legkisebb értéket kapjuk (miközben a többi pálya fixált) majd ezt az eljárást ciklikusan ismételjük, akkor az egymásutáni lépésekben kapott

<sup>≡</sup> Vagyis az egyedi (F73) egyenlet levezetésénél nem kellett feltételezni, hogy a többi pályára vonatkozó hasonló egyenletek is szimultán teljesülnek. Ilyen feltételezéssel csak az egyenleteknek az (F74) kanonikus alakra való transzformálásánál kell élni.



összenergia-értékek egy elvben végtelen, nem növekvő s (a variációs elvből következően) alulról korlátos - tehát konvergens - sorozatot alkotnak. A tapasztalat szerint az ilyen eljárás során az energia és a pályák is gyorsan konvergálnak. Ez a szükségszerűen konvergens megoldási algoritmus jó szolgáltatokat tett az UHF esetben is azokra a rendszerekre, ahol a szokásos megoldási algoritmus nem konvergált (pl. a benzol  $\pi$ -elektronjaira végzett számításnál vagy a BH molekula ab initio szintű tárgyalásánál egyes magtávolságok esetén), és ezen a gondolaton alapul az EHF egyenletek megoldására kidolgozott módszerem is (l. a IV. Fejezetet). Befejezésül fel szeretném hívni a figyelmet arra, hogy az UHF egyenletek (F74) kanonikus alakja nem alkalmas a pályák ilyen egyenkénti optimalizációjára.

### 5. Függelék.

#### Az EHF egyenletek alternatív levezetése.

Az EHF egyenleteknek az általánosított Brillouin-tétel segítségével történő levezetése (l. a III. fejezetet) teljesen általános, megadja az energia stacionárius voltának nem csak szükséges, de elégséges feltételeit is, s így minden szempontból kielégítő. Hátránya viszont az, hogy bár egyszerű, de hosszadalmas levezetések végrehajtását igényelte. Az egyenletekben explicite is fellépő összenergia kifejezésének levezetése ennek a munkának csak egy jelentéktelen részét tette ki. Márcsak a kapott bonyolult kifejezések ellenőrzése miatt is érdemes volt foglalkozni az EHF egyenletek független módon való levezetésének kérdésével [Sz.8, NP]. Az alábbiakban röviden összefoglalom egy olyan levezetésemet, amely az összenergia

$$\begin{aligned}
 E = \frac{1}{A_0} \left\{ \sum_{j=1}^n [A_0^1(j)(\langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \langle b_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) + \right. \\
 + A_1^1(j)(\lambda_j \langle a_j | \hat{H}^N | a_j \rangle + \lambda_j^* \langle a_j | \hat{H}^N | b_j \rangle) + A_0^1(j)[a_j b_j | a_j b_j] + \\
 + A_1^1(j)[a_j b_j | b_j a_j]] + \sum_{i < j} \{ A_0^2(i, j)([a_i a_j | a_i a_j] - \\
 - [a_i a_j | a_j a_i] + [b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i]) + \\
 + A_2^2(i, j)[\lambda_i^* \lambda_j^*([a_i a_j | b_i b_j] - [a_i a_j | b_j b_i]) + \\
 + \lambda_i \lambda_j([b_i b_j | a_i a_j] - [b_i b_j | a_j a_i])] + \\
 + \sum_{\substack{i, j \\ (i \neq j)}} \{ A_0^2(i, j)[a_i b_j | a_i b_j] + A_1^2(i, j)[a_i b_j | b_i a_j] + \\
 + \lambda_j([a_i b_j | a_i a_j] + [b_i b_j | b_i a_j] - [a_i b_j | a_j a_i] - [b_i b_j | a_j b_i]) + \\
 + \lambda_j^*([a_i a_j | a_i b_j] + [b_i a_j | b_i b_j] - [a_i b_i | b_i b_j] - [a_j a_i | a_i b_j]) + \\
 \left. + \lambda_j^* \lambda_i[a_i b_i | a_i b_j] + A_2^2(i, j)\lambda_i^* \lambda_j[a_i b_j | b_i a_j] \} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{F75}$$

kifejezésének birtokában csak kevés további munkát igényelt. Ez a levezetés a pályák különböző specifikált variációinak vizsgálatán alapult, s bár kevésbé általános, mint az általánosított Brillouin-tételre alapozott megközelítés (III. fejezet), lehetővé tette a kifejezések viszonylag könnyű ellenőrzését s néhány új szempont felvetését is. A levezetés részletesen megtalálható [Sz.8] dolgozatomban, ezért itt csak fő vonásaiban vázolom.

Az (F75) kifejezés megadja a  $\Psi = \hat{O}^S \Phi$  spinprojiccionált determinánshoz tartozó E elektron-összenergiát, ha a  $\Phi$  determinánst felépítő  $a_i$  és  $b_i$  pályák (32)-nek megfelelően ortonormáltak és párosítottak. Amikor a variációs elvnek megfelelően megköveteljük, hogy  $\delta E = 0$  legyen a pályák



tetszőleges variációira, figyelembe kell vennünk, hogy ez a kifejezés a variáció után kapott hullámfüggvényhez tartozó  $E + \delta E$  energiának (s így az energia  $\delta E$  variációjának) meghatározására csak akkor használható fel, ha a pályák a variáció után is ortonormáltak és párosítottak maradnak legalább a variációs paraméter első rendjében. Ugyanakkor azonban tudjuk, hogy a pályák ortonormált és párosított volta mindig elérhető, anélkül, hogy a sokelektronos hullámfüggvényt megváltoztatnánk. Ez természetesen igaz a variáció után kapott hullámfüggvényre is. Tehát a (32) feltételek megőrzése nem vezethető be érdemi megszorításként a variációs feladat vizsgálatára során. Ezért kellett a III.4. pontban az általánosított Brillouin-tétel teljesülését olyan esetekre is megkövetelni, amikor  $\langle c|b_l \rangle \neq 0$  stb. volt. Az összenergia képletéből kiinduló levezetés során sem szorítkozhatunk tehát csak olyan esetek vizsgálatára, amikor az egyes pályák variációi nem zavarják meg a (32) feltételek teljesülését. Ezért az egyes pályáknak a mellékfeltételeknek teljesülését meg nem bontó, egyszerű variációin kívül két bonyolultabb esetet is vizsgálni kell. Az egyik esetben több pálya olyan szimultán variációit vesszük mintegy mesterségesen fel, amelyek külön-külön ugyan sértenék a (32) feltételeket, de együttesen lehetővé teszik azok teljesülését a variáció után kapott hullámfüggvényre is. A másik, általánosabb esetben egy pályának a (32) feltételeket megbontó variációjából indulunk ki, majd a variáció után kapott pályákat alávetjük azoknak a transzformációknak, amelyek helyreállítják a (32) feltételek érvényességét. A jelen levezetésben alkalmazott megszorítások (minden  $|k|$  különböző  $s$  nem egyenlő 1-gyel) esetén ezeknek a transzformációknak eredményeként ismét csak több pálya szimultán variációival lesz dolgunk.

A továbbiakban mindig a  $\delta a_k = \eta c$  variációból indulunk ki, ahol  $\eta$  tetszőszerinti, komplex, zérushoz tartó variációs paraméter,  $c$  pedig egy tetszőszerinti pálya, amelyre különböző ortogonalitási megszorításokkal fogunk élni.

A legegyszerűbb esetben megkivánjuk, hogy minden  $\langle c|a_i \rangle = \langle c|b_i \rangle = 0$  legyen. Ekkor a (32) feltételek  $\eta$  első rendjében érvényesek maradnak, sőt a  $\lambda$  értékek sem változnak. (F75)-ből tehát megkapjuk  $E + \delta E$ -t, ha minden  $a_k$  pályát  $a_k + \delta a_k$ -val cserélünk fel. Mivel a  $\lambda$ -k, s így az  $A_0^a$ -k is változatlanok maradnak, ezt elég ott végrehajtani, ahol az energiaképletben  $a_k$  explicite szerepel (vagyis azokra az  $a_i$ -kre illetve  $a_j$ -kre, ahol az  $i$  vagy  $j$  összegező indexek egyike - vagy mindkettő -  $k$ -val egyenlő). Megkivánva, hogy  $\delta E = 0$  legyen, egyszerű számítással kapjuk

$$\frac{\eta^*}{A_0^a} \int c^* \{ \mathcal{H}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{h}^b(k) b_k \} dv + c.c. = 0. \quad (F76)$$

Mivel  $\eta$  tartalmaz egy tetszőszerinti fázisfaktort s  $A_0^a \neq 0$ , (F76)-ból megkapjuk (53)-at. Ebből - megismételve a III.3. pontban bemutatott gondolatmenetet - ismét az EHF egyenletek (60) általános alakját kapjuk, melyet tehát sikerült független módon, az összenergia kifejezéséből kiindulva levezetni.

Az  $\mathcal{E}$  mátrixok vizsgálatát célszerű azzal az esettel kezdeni, amikor egy  $\langle c|b_j \rangle \neq 0$ , de  $c$  ortogonális minden más betöltött pályára. Ha  $j \neq k$ , a  $\delta a_k = \eta c$  variáció megbontja a (32b) párosítási feltételt. A

$$\begin{aligned} \delta a_k &= \eta c, \\ \delta b_j &= - \frac{\eta^* \langle c|b_j \rangle}{1 - |\lambda_k|^2} (a_k - \lambda_k^* b_k), \end{aligned} \quad (F77)$$

szimultán variáció esetén azonban a (32) feltételek mind a  $j = k$ , mind a

$j \neq k$  esetben érvényesek maradnak, s a  $\lambda$ -k s így az  $A_b^a$ -k sem változnak. Ennek megfelelően megkapjuk  $E + \delta E$ -t, ha felcseréljük (F75)-ben  $a_k$ -t  $a_k + \delta a_k$ -val és  $b_j$ -t  $b_j + \delta b_j$ -vel. Így  $\delta E$ -t formailag mint két tag összegét nyerjük, amelyek az  $a_k$  illetve a  $b_j$  pályák külön-külön vett variációinak felelnek meg<sup>¶</sup>. E két tag közül az első  $\delta a_k$ -nak felel meg, s azonos (F76) baloldalával, a másik a  $\delta b_j$ -nek megfelelő hasonló strukturájú  $(A_b^a)^{-1} \eta^* \int \delta b_j \cdot [\hat{\mathcal{H}}^b(j) b_j + \lambda_j \hat{\mathcal{H}}^a(j) a_j] dv + c.c.$  kifejezés. Megkivánva, hogy a két tag összege, vagyis  $\delta E$ , eltűnjék, algebrai átalakítások [Sz.8] után, majd a (61)-ről (64)-re vezető gondolatmenetet megismételve kapjuk

$$\varepsilon_{kj}^{ab} = \frac{1}{1 - |\lambda_k|^2} [\langle a_k | \hat{\mathcal{H}}^b(j) b_j + \lambda_j \hat{\mathcal{H}}^a(j) a_j \rangle - \lambda_k \langle b_k | \hat{\mathcal{H}}^b(j) b_j + \lambda_j \hat{\mathcal{H}}^a(j) a_j \rangle]^*. \quad (F78)$$

Behelyettesítve ide a  $b_j$  pályára felírt (60) egyenletet és végrehajtva az integrálásokat (32) figyelembevételével nyerjük egyszerű algebrai átalakítások után

$$\varepsilon_{kj}^{ab} = \varepsilon_{jk}^{ba*}. \quad (F79)$$

Vagyis független módon megkaptuk a (72) összefüggést.

Hasonló módon a  $\langle c | a_j \rangle \neq 0$ ;  $j \neq k$  esetben ( $c$  ortogonális minden más betöltött pályára) a

$$\delta a_k = \eta c, \quad (F80)$$

$$\delta a_j = - \frac{\eta^* \langle c | a_j \rangle}{1 - |\lambda_k|^2} (a_k - \lambda_k^* b_k), \quad (j \neq k),$$

szimultán variációk vizsgálata az  $\varepsilon^{aa}$  mátrix nemdiagonális elemeire az  $\varepsilon_{kj}^{aa} = \varepsilon_{jk}^{aa*}$  összefüggést eredményezi. (A diagonális elemekre még visszatérünk.)

A legérdekesebb talán annak a  $\delta a_k = \eta c$  variációnak vizsgálata, amikor  $\langle c | b_k \rangle \neq 0$ , de  $c$  ortogonális minden más betöltött pályára. Ez a variáció nem bontja meg a (32) feltételek teljesülését, de a  $\lambda_k$  érték  $\delta \lambda_k = \delta \langle a_k | b_k \rangle = \langle \delta a_k | b_k \rangle = \eta^* \langle c | b_k \rangle$  variációját eredményezi, s ezt is figyelembe kell venni (F75) variálásánál.  $\lambda_k$  megváltozása azt jelenti, hogy megváltozik minden  $A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a) \notin \{k_1\}$  érték is.

Az  $E$  összenergia és az  $A_b^a$ -k egyaránt valós mennyiségek, amelyekben  $\lambda_k$  és  $\lambda_k^*$  szimmetrikusan lépnek fel<sup>¶¶</sup>, vagyis koefficienseik mindig egymás komplex konjugáltjai. Ezért kapjuk [Sz.8]:

$$\delta A_b^a = \left. \frac{\partial A_b^a}{\partial \lambda_k} \right|_{\lambda_k^* = \text{const}} \cdot \delta \lambda_k + c.c. \quad (F81)$$

¶ Nem árt még egyszer hangsúlyozni, hogy ez a két tag nem adja meg az összenergiának csak egyik vagy csak a másik pályára (77) variációjának megfelelő független variációját. Ugyanis, ha a két pályára fenti variációit külön-külön vizsgálnánk, a variáció utáni hullámfüggvényre nem lennének érvényesek a (32) feltételek, s így (F75) nem adná meg a variáció utáni korrekt összenergit.

¶¶ Ahhoz, hogy ezt belássuk, fel kell használni a  $\langle c | \hat{H}^N | d \rangle = \langle d | \hat{H}^N | c \rangle^*$ ;  $[cd|ef] = [ef|cd]^* = [fedc]^* = [dc|fe]$  azonosságokat; (F75) utolsó két tagja esetén az összegezési indexeket is fel kell cserélni.

Az (58) és (59) összefüggések alapján könnyű belátni, hogy

$$\left. \frac{\partial A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a)}{\partial \lambda_k} \right|_{\lambda_k = \text{const}} = \begin{cases} 0 & k \in \{k_1, k_2, \dots, k_a\} \\ \lambda_k^* A_{b+1}^{a+1}(k_1, k_2, \dots, k_a, k) & k \notin \{k_1, k_2, \dots, k_a\} \end{cases} \quad (\text{F82})$$

Figyelembe véve (F75)-ben mind az  $a_k$  pálya, mind a  $\lambda_k$  értékek variációit írhatjuk

$$\delta E = \frac{1}{A_0^0} \langle \delta a_k | \hat{H}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{H}^b(k) b_k \rangle + \left. \frac{\partial E}{\partial \lambda_k} \right|_{\lambda_k = \text{const}} \cdot \delta \lambda_k + c.c. \quad (\text{F83})$$

Mivel  $\delta a_k = \eta c$ ;  $\delta \lambda_k = \eta^* \langle c | b_k \rangle$ , (F83)-ból nyerjük

$$\int c^* \left\{ \hat{H}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{H}^b(k) b_k + b_k \cdot A_0^0 \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right\} dv = 0. \quad (\text{F84})$$

A  $c$  pálya tetszőesszerű, de  $b_k$  kivételével minden betöltött pályára ortogonális, ezért a már többször említett gondolatmenetet alkalmazva és az eredményt (60)-nal összevetve kapjuk a keresett összefüggést:

$$\varepsilon_{kk}^{ab} = -A_0^0 \left. \frac{\partial E}{\partial \lambda_k} \right|_{\lambda_k = \text{const}}. \quad (\text{F85})$$

A  $\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda_k} \right|_{\lambda_k = \text{const}}$  mennyiség háromféle tagot tartalmaz. Az első cso-

portot azok a tagok alkotják, amelyek az (F75)-ben explicite előforduló  $\lambda_k$ -k ( $i=k$  vagy  $j=k$ ) variálásából származnak. A második csoportba azok a tagok tartoznak, amelyek az (F75) számlálójában előforduló  $A_0^0$ -knek a  $\delta \lambda_k$  variáció hatására bekövetkező variációit tükrözik. (F82) alapján könnyű belátni, hogy ezek a tagok a (70)-ben definiált  $q_k$  mennyiség megjelenését eredményezik, s így értelmezni tudjuk az  $E$ -re és a  $q_k$ -ra vonatkozó kifejezések közötti rokonságot. A harmadik típusú tag a nevezőbeli  $A_0^0$  normálási integrál (v.ö. 3. Függelék) variálásából származik, s ebben a megközelítésben közvetlenül ez eredményezi az  $E$  összenergiának az EHF egyenletekben való explicit megjelenését. (Az általánosított Brillouin-tétel alkalmazása esetén az összenergia megjelenése a  $\langle \Psi_1 | \Psi \rangle \neq 0$  összefüggés eredménye volt. Mint az a III.2. pontban leírt levezetésből kitűnik, az  $E \langle \Psi_1 | \Psi \rangle$  tag fellépése az általánosított Brillouin-tételben szintén a normálási integrál variációjára vezethető vissza.)

Ha végrehajtjuk az (F85) szerinti differenciálást,  $\varepsilon_{kk}^{ab}$ -ra ugyanazt a (66) kifejezést kapjuk [Sz.8], melyet a III.4. pontban az általánosított Brillouin-tétel alapján vezettünk le.

Vizsgáljuk ismét a  $\delta a_k = \eta c$ ;  $\langle c | b_j \rangle \neq 0$  esetet ( $c$  ortogonális minden más betöltött pályára), de most ne vezessük be mesterségesen a  $b_j$  pálya (F77) szimultán variációját, amely biztosítaná a (32) feltételek teljesülését. Ebben az esetben a variáció után kapott pályák nem párosítottak. Hajtunk ezért végre az  $a_k + \delta a_k$  és  $a_j$ , illetve a  $b_k$  és  $b_j$  pályák olyan unitér transzformációit, hogy az új pályák ismét párosítottak legyenek. Belátható [Sz.8], hogy a szükséges unitér transzformációk  $|\lambda_k| \neq |\lambda_j|$  esetén infinitzimálisak, s a variáció után kapott sokelektronos hullámfüggvény (a fenti négy pálya helyett) a következő párosított pályákkal is felírható:

$$\begin{aligned} a'_k &= a_k + \eta c + u_{12} a_j; & b'_k &= b_k + v_{12} b_j; \\ a'_j &= a_j + u_{21} a_k; & b'_j &= b_j + v_{21} b_k. \end{aligned} \quad (\text{F86})$$

Itt

$$u_{21} = -u_{12}^* = -\frac{\eta^* \lambda_j^* \langle c | b_j \rangle}{|\lambda_k|^2 - |\lambda_j|^2}, \quad (F87)$$

$$v_{21} = -v_{12}^* = -\frac{\eta^* \lambda_k^* \langle c | b_j \rangle}{|\lambda_k|^2 - |\lambda_j|^2}.$$

Következésképp a vizsgált esetben meg kell követelni, hogy  $\delta E = 0$  legyen, ha (F75)-ben a pályákat a következő szimultán variációknak vetjük alá:

$$\begin{aligned} \delta a_k &= \eta c + u_{12} a_j, & \delta b_k &= v_{12} b_j, \\ \delta a_j &= u_{21} a_k, & \delta b_j &= v_{21} b_k, \end{aligned} \quad (F88)$$

A behelyettesítés végrehajtása majd algebrai átalakítások útján, s a már többször alkalmazott gondolatmenetet megismételve kapjuk [Sz.8]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kj}^{ab} &= -(|\lambda_k|^2 - |\lambda_j|^2)^{-1} [\lambda_j^* \langle a_j | \hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{h}^b(k) b_k \rangle - \\ &\quad - \lambda_j^* \langle a_k | \hat{\mathcal{H}}^a(j) a_j + \lambda_j^* \hat{h}^b(j) b_j \rangle^* + \lambda_k^* \langle b_j | \hat{\mathcal{H}}^b(k) b_k + \lambda_k \hat{h}^a(k) a_k \rangle - \\ &\quad - \lambda_k^* \langle b_k | \hat{\mathcal{H}}^b(j) b_j + \lambda_j \hat{h}^a(j) a_j \rangle^*]. \end{aligned} \quad (F89)$$

A jelölésbeli különbségtől (itt  $j$  áll  $k$  helyett) eltekintve (F89) azonos (74)-gyel, s mint a III.4. pontban már említettem, az operátorok explicit kifejezésének behelyettesítése után algebrai átalakításokkal az általánosított Brillouin-tétel alapján nyert (64) alakra transzformálható.

Ezzel lényegében befejeztük az EHF alapegyenleteknek az összenergia képletén alapuló független levezetését: megkaptuk az egyenletek általános alakját s az  $\varepsilon^{ab}$  mátrix diagonális és nemdiagonális elemeire vonatkozó kifejezéseket. A III. 4. pontban már említett okokból az  $\varepsilon^{aa}$  mátrix elemei meghatározatlanoknak tekinthetők, s nem tartalmaznak érdemi feltételeket az energia stacionárius voltára vonatkozóan. Ezért itt csak az  $\varepsilon^{aa}$  mátrix hermitikus voltának igazolására térek még ki. Fentebb már említettem, hogy miként láthatjuk be a nemdiagonális elemekre az  $\varepsilon_{kj}^{aa} = \varepsilon_{jk}^{aa*}$  összefüggés érvényességét, így már csak a diagonális elemek valós voltának igazolására van szükség. (60)-at megszorozva  $a_k^*$ -gal, integrálva (32) figyelembevételével és átrendezve kapjuk:

$$\varepsilon_{kk}^{aa} = \langle a_k | \hat{\mathcal{H}}^a(k) a_k + \lambda_k^* \hat{h}^b(k) b_k \rangle - \lambda_k \varepsilon_{kk}^{ab}. \quad (F90)$$

Behelyettesítve ide az (54), (55) és (66) kifejezéseket, közvetlen módon megbizonyosodhatunk arról, hogy  $\varepsilon_{kk}^{aa}$  valóban valós.

Miként a III. fejezetben, a  $b_k$  pályára vonatkozó egyenleteket s az  $\varepsilon^{ba}$  és  $\varepsilon^{bb}$  mátrixokra vonatkozó összefüggéseket a fenti képletekből úgy kaphatjuk meg, ha mindenütt felcseréljük  $a$ -t és  $b$ -t illetve  $\lambda$ -t és  $\lambda^*$ -ot. (A levezetések során esetleg a komplex konjugált kifejezések vizsgálata szükséges.)

## 6. Függelék.

Az EHF operátorok páratlanszámu elektron esetén.

A (108) egyenletekben szereplő operátorok definíciója [Sz.7]:

$$\begin{aligned}
 \hat{F}^a(k) = & A_0^1(k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_k^{bb} + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) + A_1^1(k)\hat{K}_k^{bb} \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{A_0^2(j, k)(\mathcal{J}_j^{aa} - \hat{K}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb}) + A_1^2(j, k) \\
 & \times [\hat{K}_j^{bb} + \lambda_j(\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^*(\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})]\} \\
 & + \left\{ A_1^1(k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) \right. \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{A_1^2(j, k)(\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \\
 & + A_2^2(j, k)[\lambda_j^*(\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j \mathcal{J}_j^{ba}]\} \Big\} \hat{P}_k^b \\
 & + \hat{P}_k^b \left\{ A_1^1(k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{A_1^2(j, k)(\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} \right. \\
 & - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) + A_2^2(j, k)[\lambda_j(\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* \mathcal{J}_j^{ab}]\} \Big\} \\
 & + [q_k - A_1^1(k)E] \hat{P}_k^b \\
 & + \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n \left\{ |b_i\rangle \langle a_i| \lambda_i^* \left[ -A_1^2(i, k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_k^{bb} + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) \right. \right. \\
 & - A_2^2(i, k)\hat{K}_k^{bb} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i, k)}}^n \{A_1^3(i, j, k)(\hat{K}_j^{aa} - \mathcal{J}_j^{aa} - \mathcal{J}_j^{bb}) \\
 & - A_2^3(i, j, k)[\lambda_j^*(\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j(\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \hat{K}_j^{bb}]\} \Big] \\
 & + \hat{P}_i^b \left[ A_1^2(i, k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_i^{aa} - \hat{K}_i^{aa} + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa} + \mathcal{J}_k^{bb} - \hat{K}_k^{bb}) \right. \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i, k)}}^n \{A_1^3(i, j, k)(\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) \\
 & + A_2^3(i, j, k)[\lambda_j(\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* \mathcal{J}_j^{ab}]\} \Big] - \rho_{ki}^{ab} |b_i\rangle \langle b_k| \Big\}
 \end{aligned} \tag{F91}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{F}^b(k) = & A_0^1(k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_k^{aa} + \mathcal{J}_s^{aa}) + A_1^1(k)(\hat{K}_k^{aa} + \hat{K}_s^{aa}) \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^n \{A_0^2(j, k)(\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{bb}) + A_1^2(j, k) \\
 & \times [\hat{K}_j^{aa} + \lambda_j(\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^*(\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})]\} \\
 & + \left\{ A_1^1(k)(\hat{H}^N + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) \right.
 \end{aligned} \tag{F92}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(j, k) (\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) \right. \\
& \left. + A_2^2(j, k) [\lambda_j (\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* \mathcal{J}_j^{ab}] \right\} \hat{P}_k^a \\
& + \hat{P}_k^a \left[ A_1^1(k) (\hat{H}^N + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) \right. \\
& \left. + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(j, k) (\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \right. \right. \\
& \left. \left. + A_2^2(j, k) [\lambda_j^* (\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j \mathcal{J}_j^{ba}] \right\} \right] + [q_k - A_1^1(k) E] \hat{P}_k^a \\
& + \sum_{i=1}^n \left\{ |a_i\rangle \langle b_i| \lambda_i \left[ -A_1^2(i, k) (\hat{H}^N + \mathcal{J}_k^{aa} + \mathcal{J}_s^{aa}) - A_2^2(i, k) (\hat{K}_k^{aa} + \hat{K}_s^{aa}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(i, j, k) (\hat{K}_j^{bb} - \mathcal{J}_j^{aa} - \mathcal{J}_j^{bb}) - A_2^2(i, j, k) \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \times [\hat{K}_j^{aa} + \lambda_j (\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* (\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] \right\} \right] \\
& \left. + \hat{P}_i^a \left[ A_1^2(i, k) (\hat{H}^N + \mathcal{J}_i^{bb} - \hat{K}_i^{bb} + \mathcal{J}_k^{aa} - \hat{K}_k^{aa} + \mathcal{J}_s^{aa} - \hat{K}_s^{aa}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(i, j, k) (\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j \hat{K}_j^{ba}) \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. + A_2^2(i, j, k) [\lambda_j^* (\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab}) + \lambda_j \mathcal{J}_j^{ba}] \right\} \right] - \hat{P}_{ki}^{ba} |a_i\rangle \langle a_k| \right\} \\
& + \hat{P}_s^a \left[ A_1^1(k) (\hat{H}^N + \mathcal{J}_k^{aa} - \hat{K}_k^{aa}) + \sum_{i=1}^n \left\{ A_1^2(i, k) \right. \right. \\
& \left. \left. \times (\mathcal{J}_i^{aa} + \mathcal{J}_i^{bb} - \hat{K}_i^{aa} - \hat{K}_i^{bb} + \lambda_i \hat{K}_i^{ba}) \right. \right. \\
& \left. \left. + A_2^2(i, k) [\lambda_i^* (\mathcal{J}_i^{ab} - \hat{K}_i^{ab}) + \lambda_i \mathcal{J}_i^{ba}] \right\} \right] - \hat{P}_{ks}^{ba} |a_s\rangle \langle a_k|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{F}^a(s) &= A_0^0 \hat{H}^N + \sum_{i=1}^n \left\{ A_0^1(i) (\mathcal{J}_i^{aa} + \mathcal{J}_i^{bb} - \hat{K}_i^{aa}) \right. \\
& \left. + A_1^1(i) [\hat{K}_i^{bb} + \lambda_i (\mathcal{J}_i^{ba} - \hat{K}_i^{ba}) + \lambda_i^* (\mathcal{J}_i^{ab} - \hat{K}_i^{ab})] \right\} \\
& + \sum_{i=1}^n \left\{ |b_i\rangle \langle a_i| \lambda_i^* \left[ -A_1^1(i) \hat{H}^N + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(i, j) (\hat{K}_j^{aa} - \mathcal{J}_j^{aa} - \mathcal{J}_j^{bb}) \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. - A_2^2(i, j) [\hat{K}_j^{bb} + \lambda_j (\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* (\mathcal{J}_j^{ab} - \hat{K}_j^{ab})] \right\} \right] \right. \\
& \left. + \hat{P}_i^b \left[ A_1^1(i) (\hat{H}^N + \mathcal{J}_i^{aa} - \hat{K}_i^{aa}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{j=1}^n \left\{ A_1^2(i, j) (\mathcal{J}_j^{aa} + \mathcal{J}_j^{bb} - \hat{K}_j^{aa} - \hat{K}_j^{bb} + \lambda_j^* \hat{K}_j^{ab}) \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. + A_2^2(i, j) [\lambda_j (\mathcal{J}_j^{ba} - \hat{K}_j^{ba}) + \lambda_j^* \mathcal{J}_j^{ab}] \right\} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{F93}$$

Az E összehengriát a (109) egyenlet, a  $q_k$ ,  $p_{ki}^{ab}$ ,  $p_{ki}^{ba}$ ,  $p_{ks}^{ba}$  ( $i, k=1, 2, \dots, n$ ) koéfficienseket a következő kifejezések [Sz.7] definiálják (minden más jelölés azonos a III. Fejezetben használttal):

$$\begin{aligned}
 q_k = & \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n \{ A_1^2(i, k) (\langle a_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + \langle b_i | \hat{H}^N | b_i \rangle + [a_i b_i | a_i b_i] \\
 & + [a_i a_s | a_i a_s] - [a_i a_s | a_s a_i] + [b_i a_s | b_i a_s]) \\
 & + A_2^2(i, k) [\lambda_i (\langle b_i | \hat{H}^N | a_i \rangle + [b_i a_s | a_i a_s] - [b_i a_s | a_s a_i]) \\
 & + \lambda_i^* (\langle a_i | \hat{H}^N | b_i \rangle + [a_i a_s | b_i a_s] - [a_i a_s | a_s b_i]) \\
 & + [a_i b_i | b_i a_i] + [b_i a_s | a_s b_i]] \} + A_1^1(k) \langle a_s | \hat{H}^N | a_s \rangle \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (i, j \neq k)}}^n \{ A_1^3(i, j, k) ([a_i a_j | a_i a_j] - [a_i a_j | a_j a_i] \\
 & + [b_i b_j | b_i b_j] - [b_i b_j | b_j b_i] + A_3^3(i, j, k) [\lambda_i \lambda_j ([b_i b_j | a_i a_j] \\
 & - [b_i b_j | a_j a_i]) + \lambda_i^* \lambda_j^* ([a_i a_j | b_i b_j] - [a_i a_j | b_j b_i])] \} \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j; i, j \neq k)}}^n \{ A_1^3(i, j, k) [a_i b_j | a_i b_j] + A_2^3(i, j, k) [a_i b_j | b_j a_i] \\
 & + \lambda_i ([b_i a_j | a_i a_j] + [b_i b_j | a_i b_j] - [b_i a_j | a_j a_i] - [b_i b_j | b_j a_i]) \\
 & + \lambda_i^* ([a_i a_j | b_i a_j] + [a_i b_j | b_i b_j] - [a_i a_j | a_j b_i] - [a_i b_j | b_j b_i]) \\
 & + \lambda_j \lambda_j^* [a_i b_j | a_j b_i] + A_3^3(i, j, k) \lambda_i \lambda_j^* [b_i a_j | a_i b_j] \}
 \end{aligned} \tag{F94}$$

$$\begin{aligned}
 p_{ki}^{ab} = & A_1^2(i, k) \langle b_i | \hat{H}^N | b_k \rangle + A_2^2(i, k) \lambda_i^* \langle a_i | \hat{H}^N | b_k \rangle \\
 & + A_1^2(i, k) ([a_i b_i | a_i b_k] + [b_i a_s | b_k a_s]) + A_2^2(i, k) \\
 & \times ([a_i b_i | b_k a_i] + [b_i a_s | a_s b_k] + \lambda_i^* ([a_i a_s | b_k a_s] - [a_i a_s | a_s b_k])) \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i, k)}}^n \{ A_1^3(i, j, k) ([b_i a_j | b_k a_j] - [b_i b_j | b_j b_k] + [b_i b_j | b_k b_j]) \\
 & + A_2^3(i, j, k) [\lambda_i^* ([a_i a_j | b_k a_j] + [a_i b_j | b_k b_j] \\
 & - [a_i a_j | a_j b_k] - [a_i b_j | b_j b_k]) + \lambda_j ([b_i b_j | b_k a_j] - [b_i b_j | a_j b_k]) \\
 & + \lambda_j^* ([b_i a_j | b_k b_j] - [a_j b_i | b_k b_j]) \\
 & + [a_j b_i | b_k a_j] + \lambda_j \lambda_i^* [b_j a_i | b_k a_j]] + A_3^3(i, j, k) [\lambda_i \lambda_i^* [b_j a_i | a_j b_k] \\
 & + \lambda_j^* \lambda_i^* ([a_j a_i | b_j b_k] - [a_j a_i | b_k b_j])] \}
 \end{aligned} \tag{F95}$$

$$\begin{aligned}
 p_{ki}^{ba} = & A_1^2(i, k) \langle a_i | \hat{H}^N | a_k \rangle + A_2^2(i, k) \lambda_i \langle b_i | \hat{H}^N | a_k \rangle \\
 & + A_1^2(i, k) ([a_i b_i | a_k b_i] + [a_i a_s | a_k a_s] - [a_i a_s | a_s a_k]) \\
 & + A_2^2(i, k) ([a_i b_i | b_i a_k] + \lambda_i ([b_i a_s | a_k a_s] - [b_i a_s | a_s a_k])) \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i, k)}}^n \{ A_1^3(i, j, k) ([a_i a_j | a_k a_j] + [a_i b_j | a_k b_j] - [a_i a_j | a_j a_k]) \\
 & + A_2^3(i, j, k) [\lambda_i ([b_i a_j | a_k a_j] + [b_i b_j | a_k b_j] - [a_j b_i | a_k a_j] \\
 & - [b_i b_j | b_j a_k]) + \lambda_j^* ([a_i a_j | a_k b_j] - [a_i a_j | b_j a_k]) \\
 & + \lambda_j ([a_i b_j | a_k a_j] - [a_i b_j | a_j a_k]) + [a_i b_j | b_j a_k] + \lambda_i \lambda_j^* [a_j b_i | a_k b_j]] \\
 & + A_3^3(i, j, k) [\lambda_i \lambda_j ([b_i b_j | a_j a_k] - [b_i b_j | a_k a_j]) + \lambda_j^* \lambda_i [a_j b_i | b_j a_k]] \}
 \end{aligned} \tag{F96}$$

$$\begin{aligned} \rho_{ks}^{ba} = & A_1^1(k) \langle a_s | \hat{H}^N | a_k \rangle + \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^n \{ A_1^2(i, k) ([a_i a_s | a_i a_k] - [a_i a_s | a_k a_i] \\ & + [b_i a_s | b_i a_k]) + A_2^2(i, k) [\lambda_i ([b_i a_s | a_i a_k] - [b_i a_s | a_k a_i]) \\ & + [b_i a_s | a_k b_i] + \lambda_i^* ([a_i a_s | b_i a_k] - [a_i a_s | a_k b_i]) \} \end{aligned} \quad (F97)$$

## 7. Függelék.

Algoritmus az  $A_0^a$  koefficiensek számítására.

Az (58) definíció szerint  $A_0^a(k_1, k_2, \dots, k_a)$  meghatározásához a  $B_r^a = B_r^a(k_1, k_2, \dots, k_a)$  koefficiensekre van szükség az  $r = 0, 1, 2, \dots, (n-a)$  értékek esetére. Vezessük be a következő jelölést [Sz.8]:

$$x_i = |\lambda_i|^2 \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, n-a; \\ j_i \neq k_1, k_2, \dots, k_a \end{cases} \quad (F98)$$

Az (58b) definíció szerint

$$\begin{aligned} B_0^a &= 1, \\ B_1^a &= \sum_{i=1}^{n-a} x_i. \end{aligned} \quad (F99)$$

Vezessük be az  $\underline{y}$  segédvektort, amelyet a számítás során ismételtlen újra fogunk számolni; ennek során kapjuk rendre az  $\underline{y}^{[1]}, \underline{y}^{[2]}, \dots, \underline{y}^{[n-a]}$  vektorokat. Kiindulásként felvesszük:

$$\underline{y}_i^{[1]} = x_i \quad (i = 1, 2, \dots, n-a) \quad (F100)$$

Ezt követően minden  $\ell = 2, 3, \dots, n-a$  esetére végre kell hajtani az alábbi 1.) és 2.)-vel jelölt lépéseket [Sz.8]:

1.) Minden  $i = \ell, \ell + 1, \dots, n-a$  esetére újraszámítjuk az  $\underline{y}$  vektort:

$$y_i^{[\ell]} = x_i + \sum_{j=\ell-1}^{i-1} y_j^{[\ell-1]} \quad (F101)$$

2.) Meghatározzuk  $B_\ell^a$ -t a következő összefüggés szerint

$$B_\ell^a = \sum_{i=\ell}^{n-a} y_i^{[\ell]} \quad (F102)$$

A számítás sémáját az F3. Ábra szemlélteti; az algoritmus helyessége induktív bizonyítással látható be [Sz.8]:

Először bizonyítom, hogy

$$y_i^{[\ell]} = x_i + \sum_{\substack{j_1 < j_2 < \dots < j_{\ell-1} \\ (j_p < i)}} \prod_{p=1}^{\ell-1} x_{j_p} \quad (F103)$$

minden  $\ell = 2, 3, \dots, n-a$  esetére és minden  $i$ -re ( $\ell \leq i \leq n-a$ ).  $\ell = 2$  esetén (F103) érvényessége bármely  $i$  értékre szemmel látható, mivel ebben az esetben (F103) ekvivalens (F101)-gyel. (Az összegezés az (F101)-ben szereplő egyszeres összeggő, a szorzat egyetlen tényezővé redukálódik.) Tegyük fel, hogy (F103) teljesül valamely  $\ell = k-1 \geq 2$ -re és minden  $i$ -re;



$$n-a = 4$$

$$x_i = |\lambda_{j_i}|^2 ; \quad i=1,2,3,4$$

$$j_i \neq k_1, k_2, \dots, k_a$$

$B_0^a = 1$				
1	$y_1^{[1]}$	$y_1^{[2]}$	$y_1^{[3]}$	$y_1^{[4]}$
1	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
2	$x_2$	$x_1 x_2$	$x_1 x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3 x_4$
3	$x_3$	$x_1 x_3 + x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3 x_4$
4	$x_4$	$x_1 x_4 + x_2 x_4 + x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_4 + x_1 x_3 x_4 + x_2 x_3 x_4$	$x_1 x_2 x_3 x_4$
	$\Sigma = B_1^a$	$\Sigma = B_2^a$	$\Sigma = B_3^a$	$\Sigma = B_4^a$

$$A_b^a = \sum_{m=0}^{n-a+b} (-1)^m c_m B_{m-b}^a ; \quad \text{ha } n-a=4: = \sum_{q=0}^4 (-1)^{q+b} c_{q+b} B_q^a$$

F3. Ábra

Illusztráció az  $A_b^a$  koefficienszek számításához az  $n-a=4$  eset példáján.

akkor (F101) segítségével meghatározva  $y_i^{[k]} = y_i^{[\ell+1]}$ -et megkapjuk (F103)-at  $k = \ell + 1$ -re is:

$$\begin{aligned} y_i^{[k]} &= x_i \sum_{j=k-1}^{i-1} y_j^{[k-1]} = x_i \sum_{j=k-1}^{i-1} x_j \sum_{\substack{i_1 < i_2 < \dots < i_{k-1} \\ (j_p < j)}} \prod_{e=1}^{k-2} x_{j_e} = \\ &= x_i \sum_{\substack{j_1 < j_2 < \dots < j_{k-1} \\ (j_p < i)}} \prod_{e=1}^{k-1} x_{j_e}. \end{aligned} \quad (\text{F104})$$

Ezzel végrehajtottuk az (F103) összefüggés teljes indukciójával való bizonyítást minden  $\ell$ -re és  $i$ -re. Behelyettesítve (F103)-at (F102)-be kapjuk [Sz.8] (éppen  $n-a$  darab  $x_i$  mennyiség van):

$$B_\ell^a = \sum_{i=\ell}^{n-a} x_i \sum_{\substack{j_1 < j_2 < \dots < j_{\ell-1} \\ (j_p < i)}} \prod_{q=1}^{\ell-1} x_{j_q} = \sum_{j_1 < j_2 < \dots < j_\ell} \prod_{q=1}^{\ell} x_{j_q}, \quad (\text{F105})$$

ami - ha figyelembe vesszük az  $x_i$  mennyiségek (F98) meghatározását - azonos az (58b) definícióval. Q.e.d.

Mivel a különböző  $A_b^a(k_1, k_2, \dots, k_a)$  koefфициensek száma adott  $b$ -nél  $\binom{n}{a}$ , vagyis  $n$ -nel és  $a$ -val gyorsan nő, a gépidőigény további csökkentése céljából célszerű csak az alacsonyabb  $a$  indexű  $A_b^a$  koefфициenseket számítani közvetlenül a fenti algoritmussal, s a magasabb indexű ( $a = 3, 4$ ) koefфициenseket ezekből rekurzív módon származtatni. (59) alapján könnyen bizonyíthatók az alábbi összefüggések [Sz.NP]:

$$A_b^3(j, k, \ell) = z \cdot [A_{b-1}^2(j, k) - A_{b-1}^2(k, \ell)] \quad (b = 1, 2, 3),$$

$$A_b^4(i, j, k, \ell) = z \cdot [A_{b-1}^3(i, j, k) - A_{b-1}^3(i, k, \ell)] \quad (b = 2, 3) \quad (\text{F106})$$

$$A_1^4(i, j, k, \ell) = z \cdot [|\lambda_\ell|^2 A_1^3(i, k, \ell) - |\lambda_j|^2 A_1^3(i, j, k)],$$

ahol  $z = (|\lambda_\ell|^2 - |\lambda_j|^2)^{-1}$ . Ha a nevezők olyan kicsivé válnak, hogy ez veszélyeztetheti a numerikus stabilitást, akkor természetesen a teljes algoritmust alkalmazzuk.